SÉRIE : B

N° D'ORDRE : 161

N° DE SÉRIE : 96

THESE

présentée

devant L'UNIVERSITE DE RENNES

U. E. R. STRUCTURE ET PROPRIETES DE LA MATIERE

pour obtenir

Le grade de DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

par

Claude MOINET

Progrès dans les techniques d'électrolyse à potentiel contrôlé.

Soutenue le 3 juillet 1972 devant la Commission d'Examen

M. D. PELTIER — Président

M. G. CHARLOT
M. E. LAVIRON
M. R. DABARD
M. A. TALLEC
— Examinateurs

SÉRIE : B
N° D'ORDRE : 161
N° DE SÉRIE : 96

THESE

présentée

devant L'UNIVERSITE DE RENNES

U. E. R. STRUCTURE ET PROPRIETES DE LA MATIERE

pour obtenir

Le grade de DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

par

Claude MOINET

Progrès dans les techniques d'électrolyse à potentiel contrôlé.

Soutenue le 3 juillet 1972 devant la Commission d'Examen

M. D. PELTIER	Président
M. G. CHARLOT M. E. LAVIRON M. R. DABARD M. A. TALLEC	Examinateurs

UNIV.
LEIDEN
FIBL

UNIVERSITE DE RENNES

U.E.R. issues de la FACULTE DES SCIENCES

Doyens Honoraires

M. MILON Y.
M. TREHIN R.
M. SCHMITT M.
M. LE MOAL H.
M. MARTIN Y.
M. BOCLE J.

Professeurs Honoraires

M. FREYMANN R.
M. HAGENE P.
M. POISSON R,
M. ROHMER R.
M. TREHIN R.
M. SALMON-LEGAGNEUR F.
M. des ABBAYES H.
M. MILON Y.

Maîtres de Conférences Honoraires

M. GRILLET L.
M. LECRECQ A.

Mathématiques

Professeurs

Melle CHARPENTIER M.
M. GUERINDON J.
M. METIVIER M.
M. GIORGIUTTI I.
M. BRUNEL A.
M. TOUGERON J.C.

Maîtres de Conférences & Chargés de Cours

M. LEGOUPIL J.
M. HOUDEBINE J.
M. EUVRARD D.
M. LIEUTAUD M.
M. NEDELEC J.C.
M. VERJUS J.P.
M. TRILLING L.
M. KEANE M. (Professeur associé)
M. GILDELAMADRID (Prof. associé)

Physique

M. VACHER M.
M. VIGNERON L.
M. LE BOT J.
Mme ROBIN née SALOMOND
M. ROBIN S.
M. LE MONTAGNER S.
M. MEVEL J.Y.
M. MEINNEL J.
M. REGENSTREIF E.
M. BRUN P.
M. LE ROUX E.
M. DUBOST
M. GUIDINI
M. HAEUSLER C.
M. ARQUES P.Y.
M. DECAMPS E.
M. NUSIMOVICI M.A.

Chimie

M. VENE J.
M. LEVAS E.
M. PELTIER D.
M. PRIGENT J.
M. JOUAN P.
M. FOUCAUD A.
M. LANG J.
M, CARRIE R.
M. GUERILLOT C.
M. KERFANTO M.
M. DABARD R.

M. GRANDJEAN D.
M. LUCAS J.
M. DUVAL J.
M. TALLEC A.

Zoologie

M. RICHARD G.
M. MAILLET P.
M. BOISTEL J.
M. RAZET P.
M. FOLLIOT R.
M. ALLEGRET P.
M. MANIEY J.
M. JOLY J.
M. POSTEL (Professeur associé)

M. LEFEUVRE J.C.

Botanique

M. VILLERET S.
M. CLAUSTRES G.
Melle GOAS M.
Melle GOAS G.

Mme LEMOINE C.
M. TOUFFAIT

Géologie

M. COGNE J.
Melle DURAND S.
M. PHILIPPOT A.

M. BOILLOT G.
M. HAMEURT J.

Le Secrétaire Général de l'Université

M. BOURDIGUEL R.

A MON MAITRE

Monsieur le Professeur D. PELTIER

Hommage de ma profonde gratitude.

A ma femme

A mes enfants

A tous les miens

Avec toute mon affection.

Ces recherches ont été effectuées au Laboratoire de Chimie Analytique, sous la direction de Monsieur le Professeur PELTIER, Vice-Président de l'Université de Rennes. Que mon maître veuille bien trouver ici le témoignage de ma profonde reconnaissance pour la bienveillance qu'il m'a toujours manifestée et pour les précieux conseils qu'il n'a cessé de me prodiguer depuis mon entrée au Laboratoire.

Monsieur CHARLOT, Membre de l'Académie des Sciences, Professeur à la Faculté des Sciences et à l'Ecole Supérieure de Physique et de Chimie Industrielles de Paris, m'a fait un grand honneur en acceptant de juger ce travail. Je le prie de recevoir l'expression de ma sincère gratitude.

Je suis particulièrement reconnaissant à Monsieur LAVIRON, Maître de Recherches au C.N.R.S., de s'être intéressé à mes travaux et d'avoir bien voulu siéger au jury.

Je remercie très vivement Messieurs les Professeurs DABARD et TALLEC, pour l'accueil sympathique qu'ils m'ont toujours réservé et leur aimable participation au jury.

Je n'aurai garde d'oublier l'aide efficace que m'ont apporté tous les chercheurs et le personnel technique du Laboratoire. Je remercie tout particulièrement mon ami A. Darchen, avec qui j'ai souvent eu des entretiens fructueux.

Que tous veuillent bien croire à ma vive reconnaissance.

PROGRES DANS LES TECHNIQUES D'ELECTROLYSE

A POTENTIEL CONTROLE

INTRODUCTION

Le travail que nous présentons est divisé en deux parties.

La première concerne l'étude théorique, la réalisation et le contrôle du fonctionnement d'une cellule à cathode de mercure travaillant à potentiel imposé. Accessoirement, nous avons également construit un appareil très simple, pour millicoulométrie.

Cette première partie a déjà fait l'objet de trois publications. Nous en donnons ici le résumé, auquel nous ajoutons, en annexes, quelques expériences plus récentes.

La deuxième partie est consacrée à la mise au point et à l'application, dans quelques cas particuliers, d'une méthode nouvelle, pour laquelle nous proposons le nom d'*Ampérocoulométrie*. Elle permet de suivre, au cours du temps, les réactions qui se produisent dans une cellule d'électrolyse, en particulier de mesurer les constantes cinétiques des réactions chimiques éventuellement superposées à la réaction électrochimique, elle-même plus ou moins complexe.

Cette deuxième partie est présentée sous la forme de trois Mémoires, dès maintenant envoyés pour publication au Bulletin de la

Société Chimique de France. Il en résulte une composition inhabituelle du texte, qu'il ne nous a pas paru indispensable de remanier. Nous signalons seulement que les numéros d'expériences, de figures, d'équations partent de 1 dans chaque Mémoire. De même, la bibliographie propre à chaque Mémoire suit immédiatement la partie expérimentale correspondante.

PREMIERE PARTIE

ETUDE, REALISATION ET CONTROLE DU FONCTIONNEMENT D'UNE CELLULE A CATHODE DE MERCURE TRAVAILLANT A POTENTIEL IMPOSE.

Depuis plusieurs années, le Laboratoire de Chimie Analytique s'intéresse à la réduction de substances organiques par voie électrochimique. La cellule[1] schématisée figure 1 permet d'obtenir de bons rendements en produits cherchés mais, dans certains cas, les résultats coulométriques sont manifestement excédentaires. En milieu acide, ces erreurs sont dûes à un dégagement parasite d'hydrogène qui peut encore se produire lorsque la cathode est maintenue à un potentiel supérieur au potentiel réversible de l'hydrogène. Nous avons été conduit à admettre que ces anomalies provenaient d'une mauvaise conception de la cellule jusqu'alors utilisée. Nous avons repris, en conséquence, l'étude complète du fonctionnement d'une cellule d'électrolyse travaillant à potentiel contrôlé.

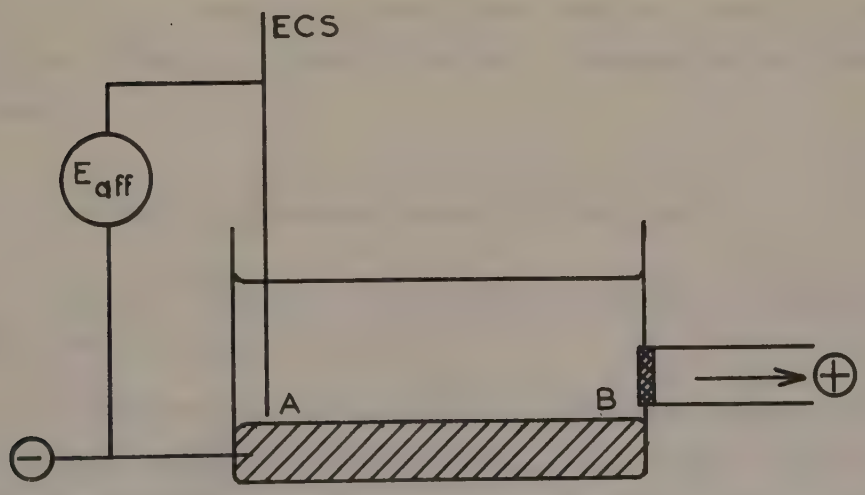


fig. 1

I - ETUDE THEORIQUE ET EXPERIMENTALE[2].

I-1 - *Rôle et comportement de l'ECS de référence en électrolyse à potentiel contrôlé.*

I-1 - a - A courant nul. Le potentiel réversible de l'ECS est parfaitement déterminé par rapport au potentiel $\pi^{\circ}_{H} = 0$ de l'électrode normale à hydrogène ($\pi_{ECS} = +0,242$ volt à 25° C).

Sur une électrode de mercure, la réduction d'une substance (ox) ne se produit qu'au-dessous d'un certain potentiel E_{ox} déterminé par la surtension de cette substance. Tous les potentiels E_{ox} et, par suite, toutes les courbes de polarisation, sont ainsi fixées par rapport à π_{ECS}.

I-1 - b - A courant non nul. Entre un point de la solution au voisinage immédiat du mercure et l'extrémité de l'ECS, il existe une montée ohmique de tension ΔV. Si l'on affiche, entre l'ECS de référence (ECSR) et la cathode, la ddp : $E_{aff} = E_{ECSR} - E_{Hg}$, le potentiel auquel travaille le mercure est supérieur de ΔV au potentiel E_{Hg} qu'il possède, pour une même valeur de E_{aff}, lorsque le courant est nul ($\Delta V = 0$). L'influence du terme ΔV peut être, *a priori*, gênante en électrolyse à potentiel contrôlé : du fait de la décroissance du courant en cours d'expérience, *le potentiel* E_{Hg} *auquel travaille le mercure décroît de* ΔV *entre le début et la fin de l'électrolyse*. On rapprochera donc le plus possible du mercure l'extrémité de l'ECS de référence, de façon à réduire la résistance de la colonne liquide interposée.

I-2 - *Etude du dégagement parasite d'hydrogène.*

Nous nous intéressons seulement au comportement comparé des régions A et B du mercure (fig. 1).

I-2 - a - Le dégagement d'hydrogène sur Hg_B dépend de la ddp entre une ECS indicatrice isolée (ECSi) proche de Hg_B et ce dernier. En milieu H_2SO_4 N, le dégagement d'hydrogène devient perceptible pour $E_{Hg} - E_{ECSi} \# -1100$ mV.

I-2 - b - Lorsque le courant passe, il apparaît une ddp entre l'ECSi et l'ECSR ($\Delta E = E_{ECSi} - E_{ECSR}$), qui n'est pas due seulement à une montée

ohmique de tension dans la solution : ΔE n'augmente pas régulièrement avec l'intensité du courant d'électrolyse.

Dans ces conditions, la seule hypothèse possible consiste en un déplacement d'ensemble ECSi - courbes de polarisation, par rapport au potentiel du mercure (le mercure est équipotentiel), lorsqu'on passe de la région A à la région B. En effet, à un instant donné, les courants i_A et i_B, relatifs à des éléments de surface égaux des régions A et B, doivent être tels que la ddp totale anode-cathode (Va - Vc) soit la même :

$$V_a - V_c = \left|\eta_{ox}^{i_A}\right| + \eta_{red}^{i_A} + R_A i_A = \left|\eta_{ox}^{i_B}\right| + \eta_{red}^{i_B} + R_B i_B \qquad (1)$$

les termes η représentent les surtensions, R_A et R_B les résistances des "chemins électriques".

La réalisation de la conditions (1) exige le déplacement relatif des courbes de polarisation dans le sens qui correspond à $i_B > i_A$ puisque R_B est inférieur à R_A.

Dans certaines circonstances opératoires, ce déplacement peut entraîner *l'apparition d'hydrogène sur* Hg_B, *même si la cathode de mercure est portée à un potentiel supérieur à celui de l'ECSR.*

I-3 - *Etude des différents facteurs susceptibles d'influencer les conditions de l'électrolyse.*

I-3 - a - Influence du potentiel affiché. Si l'on opère à E_{aff} petit, les conditions $i_B > i_A$ et $\left|\eta_{ox}^{i_B}\right| > \left|\eta_{ox}^{i_A}\right|$ peuvent être satisfaites sur la partie montante d'une première vague : $\Delta E = E_{ECSi} - E_{ECSR}$ est petit ; les coulométries effectuées dans ces conditions sont correctes.

Par contre, si E_{aff} est choisi de telle sorte que i_A corresponde au palier de diffusion, $i_B > i_A$ nécessite que i_B corresponde, soit à une deuxième vague, soit à la réduction de l'électrolyte-support ou du solvant, ce qui conduit à des résultats coulométriques excédentaires (ΔE est alors grand).

I-3 - b - Influence du pH. La vague de l'hydrogène se déplace vers les potentiels cathodiques lorsque le pH augmente ; on aura donc, en principe, intérêt à opérer dans un milieu de pH élevé. Mais de nombreuses fonctions chimiques se réduisent selon : $ox + nH^+ + ne^- \rightleftharpoons red$, de telle sorte que la

vague de la substance (ox) se déplace dans le même sens que celle de l'hydrogène ; cela impose, pour obtenir une intensité donnée, d'opérer à E_{aff} plus grand.

Par ailleurs, pour des solutions neutres ou basiques, la décharge du cation alcalin intervient sur le mercure avant celle du proton ; cette remarque ne change rien au raisonnement précédent, la vague de l'hydrogène étant remplacée par celle de l'alcalin.

I-3 - c - Influence de la concentration de la substance réductible. Un certain nombre d'expériences nous ont montré que, comparativement, pour une même intensité du courant initial, les dépassements coulométriques sont moindres lorsque l'on travaille à des concentrations plus élevées. En effet, la différence initiale $\Delta E = E_{ECSi} - E_{ECSR}$ diminue beaucoup plus vite que E_{aff} lorsque la concentration augmente.

I-3 - d - Influence de l'agitation du mercure. Pour une concentration déterminée, à E_{aff} donné, on peut réduire, dans des proportions considérables, l'intensité totale du courant en diminuant l'agitation du mercure. Tout se passe comme si on opérait à une concentration très faible. Dans ces conditions, les résultats coulométriques peuvent être corrects, même à concentration élevée.

D'autre part, *une agitation non uniforme des différentes parties de la nappe de mercure*, même dans une cellule symétrique, *provoque des variations de potentiel au niveau de l'électrode de travail* ; tout se passe comme si les parties les moins agitées travaillaient à potentiel plus négatif que les parties les mieux agitées.

I-3 - e - Influence du reste de la molécule. La fonction chimique étant déterminée, le reste de la molécule peut avoir une double influence :

- par la variation du potentiel de demi-vague qu'il entraîne, il nécessite, pour obtenir une intensité donnée, de faire varier E_{aff}.
- par la variation de l'encombrement de la molécule, il provoque la variation du coefficient de diffusion et, par là-même, celle du courant limite. Le seuil d'intensité admissible, pour obtenir des coulométries correctes, est abaissé lorsque, à fonction réductible identique et concentrations égales, l'encombrement moléculaire de la substance examinée augmente.

II - REALISATION ET CONTROLE DU FONCTIONNEMENT D'UNE CELLULE A CATHODE DE MERCURE TRAVAILLANT A POTENTIEL IMPOSE[3].

L'étude des cellules construites par divers auteurs montre qu'aucune d'entre elles ne respecte entièrement les deux critères essentiels d'un fonctionnement correct, à savoir : *symétrie des électrodes et agitation uniforme sur toute leur surface.*

II-1 - *Schéma général.*

Le montage que nous proposons répond, non seulement à ces exigences, mais aussi à quelques conditions annexes du bon fonctionnement d'une cellule d'électrolyse à potentiel imposé.

II-1 - a - L'anode (une spirale de platine) et la cathode (une nappe de mercure) sont horizontales, de même diamètre (Ø = 6,5 cm) et distantes de 2,5 cm environ.

II-1 - b - Une croix en Téflon, fixée sur un barreau aimanté, balaie uniformément toute la surface du mercure qui reste suffisamment plane pour des vitesses de rotation inférieures à 120 t/min.

Grâce à l'amincissement des pales de cet agitateur, l'extrémité de l'ECS de référence peut être placée très près de la cathode.

II-1 - c - Le disque de verre fritté séparant les compartiments anodique et cathodique est obturé dans la masse :

- soit par un gel de silice, lorsqu'on désire opérer en milieu acide ou neutre,
- soit par un gel d'agar-agar lorsqu'on veut opérer en milieu basique.

Ce colmatage supprime pratiquement toute diffusion entre les deux compartiments, sans augmenter, de façon importante, la résistance électrique de la cellule.

II-1 - d - La cellule est munie, en outre, de tous les dispositifs nécessaires à la désaération, l'étanchéité, la régularisation de la température, etc...

II-2 - *Contrôle du fonctionnement et utilisation de la cellule.*

II-2 - a - Contrôle direct du potentiel de travail de la cathode. Des mesures effectuées, pendant des électrolyses, à l'aide d'électrodes-sondes (ECSi) placées au voisinage immédiat du mercure en différents points de sa surface, montrent qu'il n'apparaît pas de ddp ($E_{ECSi} - E_{ECSR}$) importantes, même aux intensités élevées.

II-2 - b - Vérifications indirectes d'une bonne répartition du potentiel.

- Mesures coulométriques. De très nombreuses mesures coulométriques ont été effectuées dans cette cellule, sur des produits très divers, tant en milieu acide, qu'en milieu neutre ou basique. En aucun cas, même pour des intensités initiales très élevées, pouvant aller jusqu'à 3A, nous n'avons obtenu d'erreurs notables.

- Tracé des courbes intensité-potentiel. L'enregistrement des courbes i = f(E) permet de vérifier que la cathode travaille bien à un potentiel uniforme. Dans une cellule dissymétrique, ces courbes se déforment lorsque la vitesse d'agitation augmente et la décharge des protons ne commence pas toujours au même potentiel.

- Tracé des courbes Q = f(i). Si une réaction électrochimique s'effectue en une seule étape (première vague ou palier de la seconde vague de la courbe i = f(E) - cf. 2è partie), l'intensité du courant d'électrolyse est donnée, à chaque instant, par la relation :

$$i = i^\circ \, e^{-Kt} \qquad (2)$$

la quantité d'électricité à l'instant t est alors :

$$Q = \int_0^t i\,dt = \frac{i^\circ - i}{K} \qquad (3)$$

et la fonction Q = f(i) est représentée par une droite de pente -1/K.

Le tracé de la courbe Q = f(i) permet ainsi de vérifier que la réaction d'électrode est bien unique et que, par conséquent, la cathode travaille dans un intervalle acceptable de potentiels. Dans le cas contraire, en effet, le courant total i est la somme de plusieurs exponentielles et la relation (3) n'est plus applicable. Nous donnons en annexe 1 quelques résultats expérimentaux qui complètent ceux que nous avions exposés dans

le mémoire cité[3].

- Discontinuité des potentiels. Lorsque la courbe i = f(E) sur nappe de mercure présente un maximum d'adsorption, une discontinuité des potentiels peut apparaître au niveau de l'électrode de travail d'une cellule dissymétrique (cf. annexe 2).

II-2 - c - Maintien du pH en cours de réduction. L'augmentation du pH du catholyte, durant l'électrolyse, est une règle générale : la consommation des protons n'est pas totalement compensée par leur migration en provenance de l'anolyte.

En milieu nettement acide ou nettement basique, la variation de pH reste minime. En milieu peu acide ou peu basique, il est nécessaire d'utiliser des solutions dont le pH se stabilise automatiquement. Nous préconisons l'emploi :

- du mélange (HCH_3CO_2 M + $NH_4CH_3CO_2$ M) + éthanol (1/1) ; le pH varie de 5 à 6 environ pour 3500 C.
- du mélange ($NH_4CH_3CO_2$ M + NH_3, H_2O M) + éthanol (1/1) ; le pH se maintient aux environs de 9, 5.

III - CELLULE POUR MILLICOULOMETRIE[4].

Plusieurs microcellules ont été décrites dans la littérature ; mais elles nous ont paru, soit d'une réalisation ou d'une manipulation trop complexes, soit mal adaptées à des mesures précises, relatives à une électrolyse totale.

Dans la cellule à trois électrodes que nous proposons, les compartiments anodique, cathodique et celui qui reçoit l'électrode de référence sont séparés. Le dispositif permet d'isoler 0, 1 cm^3 de la solution à électrolyser. Compte tenu de la géométrie particulièrement simple du volume utile, l'agitation créée par la chute des gouttes de mercure est très satisfaisante.

Le résultat coulométrique peut être obtenu à 2% près. Les fonctions Q = f(i) et $\log_{10} i = g(t)$ sont représentées par des droites lorsque la réaction d'électrode est unique, ce qui prouve le fonctionnement correct de la cellule.

Ce dispositif présente, en outre, l'avantage de pouvoir utiliser la même solution de base pour plusieurs mesures successives, sur des prises d'essais identiques, dans des conditions variables de potentiel.

BIBLIOGRAPHIE

1 - D. PELTIER , M. LE GUYADER et J. TACUSSEL, Bull. Soc. chim., 1963, p. 2609.

2 - D. PELTIER et C. MOINET, Bull. Soc. chim., 1968, p. 2657.

3 - C. MOINET et D. PELTIER, Bull. Soc. chim., 1969, p. 690.

4 - C. MOINET, Bull. Soc. chim., 1971, p. 3819.

- Annexe 1 -

La substance réductible est le nitro-2 thiophène : 2.10^{-4} mole dans 120 cm^3 du mélange H_2SO_4 N + éthanol (1/1). On utilise :

- soit la nouvelle cellule (A) ;
- soit la cellule dissymétrique (fig. 2) dans laquelle l'ECS de référence est placée successivement dans trois positions différentes (B_1 partie opposée à l'extrémité du pont de jonction anolyte-catholyte ; B_2 près de l'extrémité du pont de jonction ; B_3 dans une position intermédiaire).

Le potentiel affiché est - 900 mV ECS ; il correspond au second palier de la courbe i = f(E) sur nappe, c'est-à-dire à la réduction directe du nitrothiophène en aminothiophène. La droite Q = f(i) relative à la cellule (A) permet d'ailleurs de déterminer la valeur correcte n_f = 6F par mole.

Les courbes Q = f(i) relatives à la cellule (B) (fig. 3) présentent des points d'inflexion ; de même, les courbes $\log_{10} i = g(t)$ correspondantes (fig. 4) ne sont pas des droites. En outre, le résultat coulométrique final varie avec la position de l'électrode de référence : il est excédentaire, par suite de la formation d'hydrogène, lorsqu'une partie de la nappe de mercure travaille à un potentiel trop cathodique (n_f = 8,90 F pour la position B_1, n_f = 6,15 F pour B_3) et déficitaire dans le cas inverse (B_2) car l'hydroxylamine formée transitoirement à E ≫ - 900 mV est très instable (n_f = 4,90 F ; cf. 2è partie).

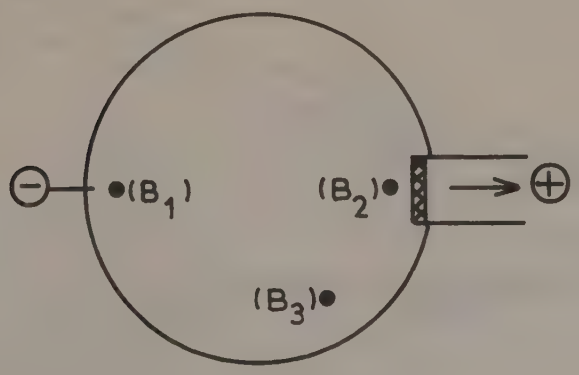


fig. 2

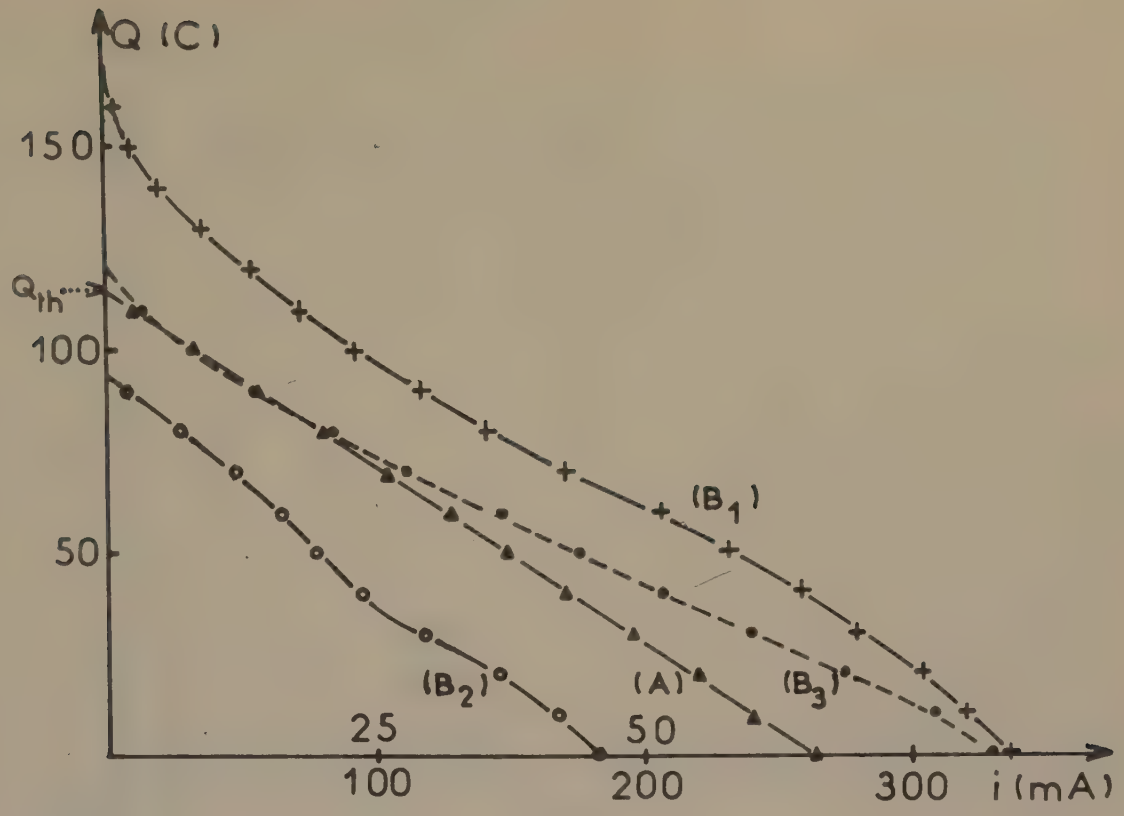


Fig. 3 - Courbes Q = f(i). Pour les positions (A), (B2) et (B3), une division d'intensité = 25 mA ; pour (B1), une division = 100 mA.

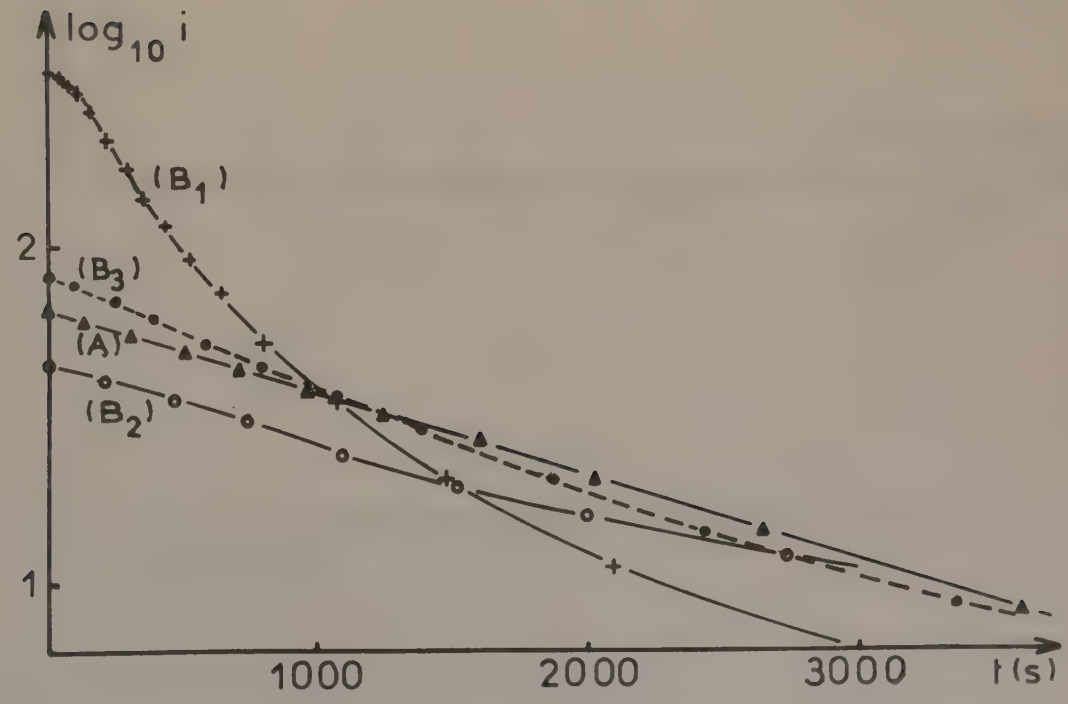


Fig. 4 - Courbes $\log_{10} i = g(t)$.

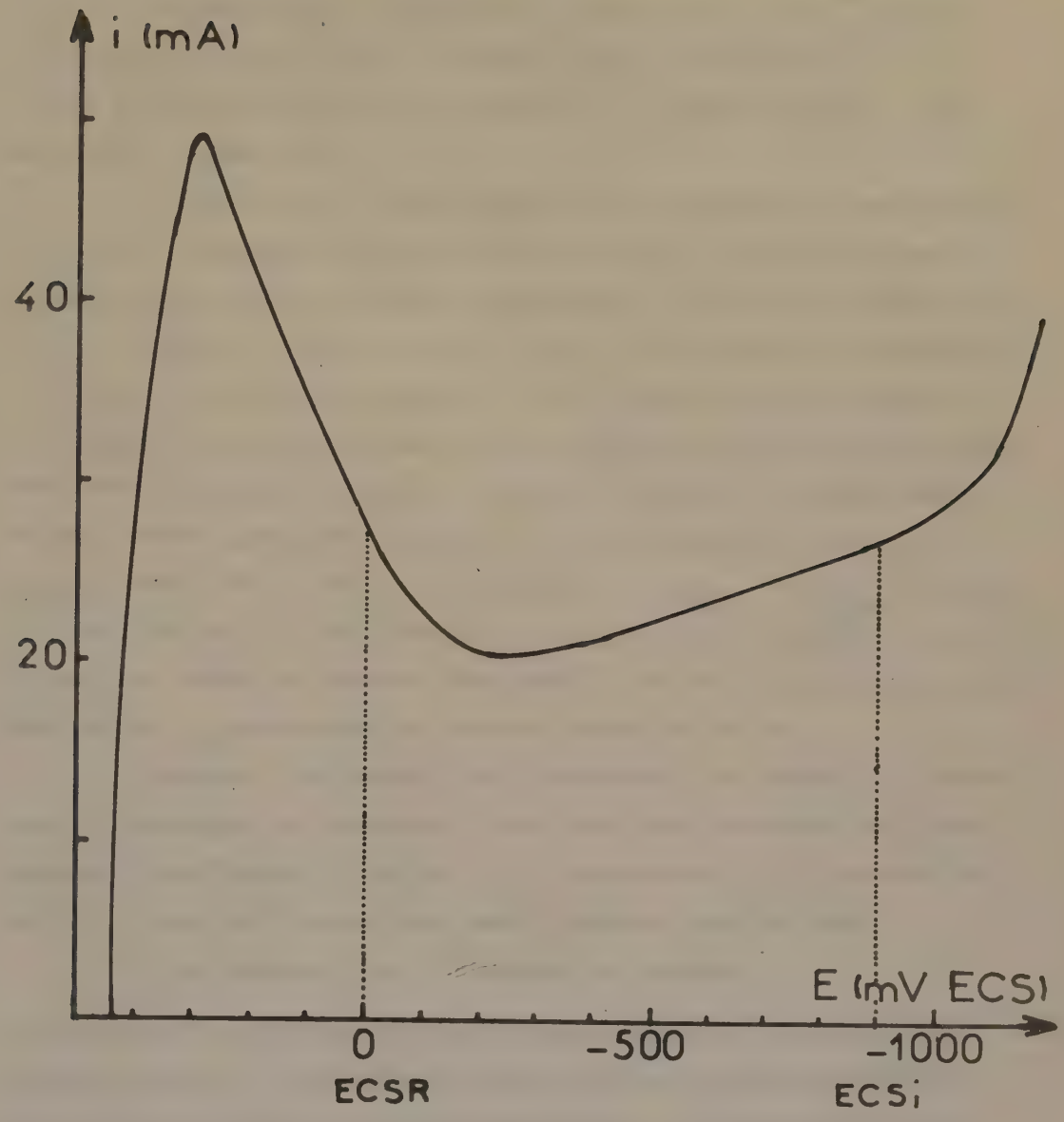


Fig. 5 - Courbe voltampérométrique, sur nappe de mercure, de la p-benzoquinone.

- Annexe 2 -

L'expérience est relative à une solution de $1,75.10^{-4}$ mole de p-benzoquinone dans 120 cm^3 du mélange H_2SO_4 N + éthanol (1/1). La courbe voltampérométrique de ce composé, sur nappe de mercure, présente un pic d'adsorption (fig. 5).

Si l'on utilise la cellule symétrique, l'intensité du courant prend des valeurs variables, mais stables quel que soit E_T. Il n'en est pas de même lorsqu'on utilise la cellule dissymétrique. Celle-ci est équipée d'une ECS de référence (ECSR) en position A (fig. 1) et de deux ECS indicatrices ; l'une ($ECSi_1$) est placée très près de l'ECSR (mais entre cette dernière et l'extrémité du pont de jonction), l'autre ($ECSi_2$) à proximité du pont de jonction. Pour un potentiel affiché de 0 mV ECS, l'intensité du courant d'électrolyse oscille rapidement entre 35 et 115 mA, la ddp $\Delta E_1 = E_{ECSi_1} - E_{ECSR}$ entre -100 et + 900 mV et la ddp $\Delta E_2 = E_{ECSi_2} - E_{ECSR}$ entre +200 et +1300 mV. Ces oscillations de i et des ΔE ne s'observent que si le potentiel affiché est compris entre -300 et +300 mV ECS environ, c'est-à-dire que si E_{aff} correspond au "versant cathodique" du pic.

Précisons tout d'abord, que le phénomène n'est pas dû à un décrochement périodique du potentiostat, sous l'effet d'une saturation qui correspondrait à une "demande" de ddp $V_a - V_c$ supérieure à 20 V. Dans ce cas, en effet, l'aiguille du potentiostat reste bloquée en position haute.

Nous proposons donc l'interprétation suivante.

1 - En raison de la forme de la courbe voltampérométrique, à partir d'une certaine intensité, la variation du terme ri entre l'extrémité de ECSR et celle de $ECSi_1$ ne peut être compensée que par une différence importante des surtensions η_{ox} correspondantes.

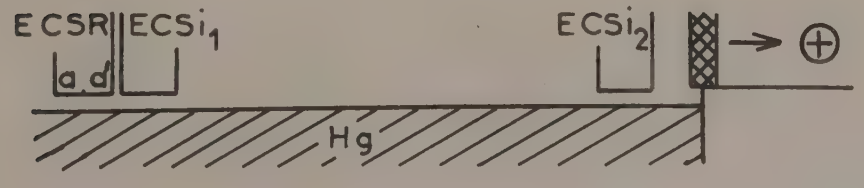


fig. 6

2 - Soit a et a' deux éléments de surface de l'extrémité de ECSR (fig. 6) ; l'élément a', le plus proche de l'anode, se trouve sensiblement placé dans le

même champ de potentiel que $ECSi_1$. Lors de la mise sous tension, le potentiostat impose $\Delta E_a = E_{ECSRa} - E_{Hg} = E_{aff}$; mais lorsque i croît $\Delta E_{a'} = E_{ECSRa'} - E_{Hg}$ devient très supérieur à E_{aff}. Cependant, l'élément de surface a' participe à la régulation ; le potentiostat réagit donc de telle sorte que l'égalité $\Delta E_{a'} = E_{aff}$ soit rétablie ; mais alors le courant décroît et ΔE_a devient inférieur à E_{aff}. D'où une nouvelle réaction du potentiostat en sens inverse, et ainsi de suite.

DEUXIEME PARTIE

L'AMPEROCOULOMETRIE,

PRINCIPES ET APPLICATIONS.

Premier Mémoire.

INTRODUCTION : REACTIONS PUREMENT ELECTROCHIMIQUES.

La plupart des études de mécanismes de réactions électrochimiques sont effectuées sur microélectrodes, essentiellement par polarographie ou voltammétrie cyclique. Ces méthodes "transitoires„ n'enregistrent les phénomènes que durant un laps de temps très court : en conséquence, elles sont difficilement utilisables lorsqu'il s'agit, par exemple, de suivre l'évolution d'un produit en solution.

A l'opposé, la coulométrie à potentiel contrôlé est une méthode "globale„. La connaissance de la quantité d'électricité nécessaire à l'électrolyse totale d'une masse donnée de substance, dans des conditions bien déterminées, constitue très souvent une indication intéressante, mais le résultat coulométrique final ne permet pas, en général, de déterminer les étapes intermédiaires de la réaction.

Nous avons recherché une méthode de contrôle "en continu„ qui permette de suivre l'état de la solution pendant toute la durée de l'électrolyse, tant du point de vue électrochimique que chimique, en particulier lorsqu'interviennent des réactions secondaires.

- Une première possibilité consiste à enregistrer l'intensité du courant en fonction du temps. Dans les cas simples, la fonction i(t) est une exponentielle ; il en résulte que les variations de $\log_{10} i_t$ sont représentées par une droite[(1)].

- Il est également possible de suivre, au cours du temps, la quantité d'électricité consommée : si i(t) est une exponentielle, il en est

de même de Q(t).

- Des trois variables précédentes t, i et Q, la moins intéressante en elle-même est le temps. Dans la mesure où i et Q contiennent implicitement le paramètre t, nous avons préféré enregistrer les courbes représentant Q = f(i). L'expérience montre qu'elles présentent souvent des formes caractéristiques du schéma global de la réaction. En particulier, dans les cas les plus simples précédemment envisagés, la fonction Q(i) est représentée par une droite, qui remplace avantageusement la droite $\log_{10} i = g(t)$.

Cependant, les grandeurs instantanées Q et i sont relatives à l'état global de la solution à l'instant t. En introduisant dans la cellule d'électrolyse un montage annexe, il est possible de suivre, par des microampérométries effectuées à des potentiels convenables, l'apparition et le devenir de diverses substances j, ainsi individualisées. Il existe très souvent une relation simple entre la quantité d'électricité consommée à l'instant t et l'état correspondant de la solution en substance j, caractérisé par l'intensité i_j^* ; nous avons ainsi été amenés à tracer les courbes $Q(i_j^*)$.

L'étude des fonctions Q(i) et $Q(i_j^*)$ constitue une méthode nouvelle, que nous proposons d'appeler "*Ampérocoulométrie*", par analogie avec la voltampérométrie. Nous envisagerons successivement son application aux réactions purement électrochimiques (réversibles ou non), puis aux électrolyses accompagnées de réactions chimiques et enfin à des mécanismes de type ECE. Dans tous les cas, les courbes obtenues permettent la confrontation immédiate des résultats expérimentaux avec les équations théoriques que l'on peut établir à partir des mécanismes supposés ; il est alors possible d'accéder, en toute certitude, aux constantes cinétiques correspondantes.

Nous décrirons d'abord, dans un premier mémoire, le principe des calculs et le détail des dispositifs expérimentaux. La validité des premiers, la fiabilité des seconds seront testées par leur application aux réactions purement électrochimiques. Les études qui suivent sont relatives à des substances organiques et à des électrodes de mercure mais la théorie serait aisément étendue.

Afin de faciliter la lecture du texte, nous donnons en annexe la liste des notations utilisées.

Notations

V : volume de la solution à électrolyser (en cm^3).

C_{js} : concentration de la substance j en solution (en moles par cm^3).

C_{je} : concentration de la substance j à l'électrode.

N_j : nombre total de moles de j.

N_{js} : nombre de moles de j en solution.

$\mathcal{A}$: surface de l'électrode (en cm^2).

t : temps (en s).

F : le faraday.

E_T : potentiel d'électrolyse sur nappe (repéré par rapport à l'ECS).

i_j : valeur instantanée de l'intensité du courant d'électrolyse sur nappe, relatif à la substance j (en ampères).

Q_j : valeur instantanée de la quantité d'électricité relative à l'électrolyse de la substance j (en coulombs).

n_j : nombre de faradays nécessaires à l'électrolyse totale d'une mole de la substance j.

Q_{fj} : valeur de Q_j pour $i = 0$ (instant final).

β_j : coefficient de transfert de masse de la substance j (en s^{-1}).

k_j : constante de vitesse du transfert électronique hétérogène, pour la substance j (en $cm.s^{-1}$).

K_j : constante de vitesse globale relative à la substance j (en s^{-1}).

Les notations * (E_T^*, i_j^* etc...) sont relatives aux expériences annexes, sur gouttes de mercure.

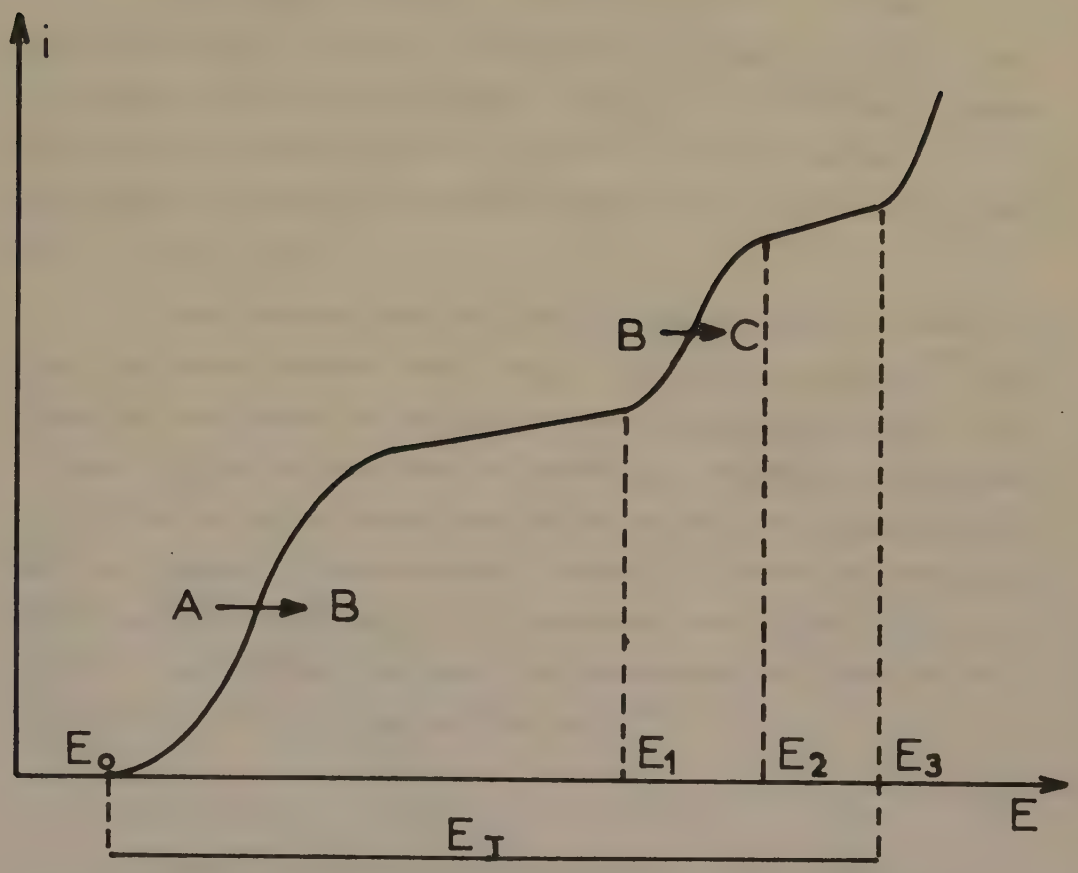


Fig. 1 - Courbe voltampérométrique théorique $A \xrightarrow[(E)]{} B \xrightarrow[(E)]{} C$.

PARTIE THEORIQUE

De nombreux auteurs se sont intéressés à la variation de l'intensité du courant au cours d'une électrolyse à potentiel contrôlé. Pour une réaction électrochimique simple, Lingane[1] a montré que le courant décroît de façon exponentielle : $i_j = i_j^\circ e^{-K_j t}$. D'autres auteurs [2 à 10] ont calculé les courants instantanés relatifs à des réactions plus complexes : $i = FV \sum_j K_j n_j C_j$.

Les intensités ainsi calculées n'étant pas toujours en accord avec les valeurs expérimentales, Mason[11] puis Karp et Meites[12] montrent qu'il est nécessaire de distinguer les concentrations au sein de la solution (C_{js}) et les concentrations au voisinage immédiat de l'électrode (C_{je}). Nous utiliserons aussi cette distinction mais nous remarquerons que les désaccords observés entre la théorie et l'expérience proviennent également d'une autre origine : la dissymétrie des cellules d'électrolyse utilisées, qui provoque une répartition non uniforme des potentiels de travail aux différents points de l'électrode[13].

I - Réactions électrochimiques successives, irréversibles.

Type : $A \xrightarrow[(E)]{} B \xrightarrow[(E)]{} C$

Les substances A et B (lorsque cette dernière est électroactive) sont supposées chimiquement stables et entièrement dissoutes. Toutes les conditions expérimentales (pH, température, agitation...) sont constantes. Le mécanisme $A \xrightarrow[(E)]{k_A} B \xrightarrow[(E)]{k_B} C$ correspond à la figure 1, sauf dans le cas particulier où B est plus aisément réductible que A (cf. plus loin). Nous supposons que la substance C, de même que ses produits d'évolution, sont inactifs dans les conditions de l'électrolyse.

I-1 - *Equations générales.*

Une étude détaillée des phénomènes conduit, d'après Mason[11],

à tenir compte :

- des transferts de masse entre la solution au contact de l'électrode et le sein de la solution : $A_e \underset{}{\overset{\beta_A}{\rightleftharpoons}} A_s$; $B_e \overset{\beta_B}{\rightleftharpoons} B_s$;

- et de la réaction électrochimique, qui n'intéresse que la substance au contact de l'électrode : $A_e \xrightarrow{k_A} B_e \xrightarrow{k_B} C_e$. On sait que les constantes k_A et k_B sont des fonctions exponentielles de E_T.

La quantité de substance à l'électrode est évidemment très petite par rapport à la quantité de substance en solution, de telle sorte que l'on peut poser : $dN_A/dt = dN_{As}/dt$ et $dN_B/dt = dN_{Bs}/dt$.

Les équations relatives à la substance A s'écrivent alors :

$$V \frac{dC_{As}}{dt} = -\mathcal{A} k_A C_{Ae} \tag{1}$$

et : $$\frac{dC_{As}}{dt} = \beta_A (C_{Ae} - C_{As}) \tag{2}$$

d'où : $$C_{Ae} = \frac{K_A V}{k_A \mathcal{A}} C_{As} \tag{3}$$

et : $$C_{As} = C^\circ_{As} e^{-K_A t} \tag{4}$$

en posant : $$K_A = \frac{\mathcal{A} \beta_A k_A}{\mathcal{A} k_A + V \beta_A} \tag{5}$$

Pour la substance B, les équations :

$$V \frac{dC_{Bs}}{dt} = \mathcal{A} k_A C_{Ae} - \mathcal{A} k_B C_{Be} \tag{6}$$

et : $$\frac{dC_{Bs}}{dt} = \beta_B (C_{Be} - C_{Bs}) \tag{7}$$

conduisent à :

$$C_{Be} = \frac{V K_A}{\mathcal{A} k_B + V \beta_B} C^\circ_{As} e^{-K_A t} + \frac{V \beta_B}{\mathcal{A} k_B + V \beta_B} C_{Bs} \tag{8}$$

En posant encore : $$K_B = \frac{\mathcal{A} \beta_B k_B}{\mathcal{A} k_B + V \beta_B} \tag{5 bis}$$

il vient : $$\frac{dC_{Bs}}{dt} = \frac{K_A K_B}{k_B} \frac{V}{\mathcal{A}} C^\circ_{As} e^{-K_A t} - K_B C_{Bs} \tag{9}$$

L'intégration de cette dernière équation donne ($K_A \neq K_B$) :

$$C_{Bs} = \frac{K_A K_B}{(K_B - K_A)\, k_B} \frac{V}{\mathcal{A}} C^\circ_{As} \left(e^{-K_A t} - e^{-K_B t}\right) \qquad (10)$$

En écrivant : $$\lambda_B = \frac{K_A K_B}{k_B (K_A - K_B)} \frac{V}{\mathcal{A}} \qquad (11a)$$

on obtient, d'après l'équation (8) :

$$C_{Be} = (1 - \lambda_B) \frac{K_A}{k_B} \frac{V}{\mathcal{A}} C^\circ_{As} e^{-K_A t} + \lambda_B \frac{K_B}{k_B} \frac{V}{\mathcal{A}} C^\circ_{As} e^{-K_B t} \qquad (12)$$

L'intensité du courant, au potentiel E_T, est la somme des courants d'électrolyse relatifs à A et B. D'où :

$$i = -n_A F\, dN_A/dt - n_B F\, dN_B/dt = n_A F \mathcal{A} k_A C_{Ae} + n_B F \mathcal{A} k_B C_{Be} \qquad (13)$$

soit : $$i = FVC^\circ_{As} \left\{ \left[n_A + (1-\lambda_B) n_B \right] K_A e^{-K_A t} + \lambda_B n_B K_B e^{-K_B t} \right\} \qquad (14a)$$

Dans le cas fortuit où $K_A = K_B$, on obtiendrait, en posant :

$$\lambda'_B = \frac{K_A}{k_B} \frac{V}{\mathcal{A}} \qquad (11b)$$

$$i = FVK_A C^\circ_{As} \left[n_A + (1 - \lambda'_B) n_B + \lambda'_B n_B K_A t \right] e^{-K_A t} \qquad (14b)$$

I-2 - *Discussion.*

L'équation (10) est analogue à celle établie par Mason[11] en posant $dC_{Ae}/dt = 0$ et $dC_{Be}/dt = 0$. En fait, les équations (3) et (12) montrent que ces conditions ne sont réalisées à tout instant que si les valeurs de C_{Ae} et C_{Be} sont elles-mêmes très voisines de 0, c'est-à-dire si k_A et k_B sont très grands. Les paliers de diffusion sont alors atteints, ce qui limite la généralité de la démonstration.

En posant $d^2C_A/dx^2 = 0$ et $d^2C_B/dx^2 = 0$ dans l'épaisseur x de la couche de diffusion, Karp et Meites [12] aboutissent à des équations similaires. Leurs calculs et les nôtres, effectués sans conditions restrictives, sont valables quel que soit E_T (y compris lorsque E_T est situé sur les parties exponentielles de la courbe voltampérométrique), aussi bien pour une microélectrode (polarographie) que pour une électrode de grande surface (électrolyse).

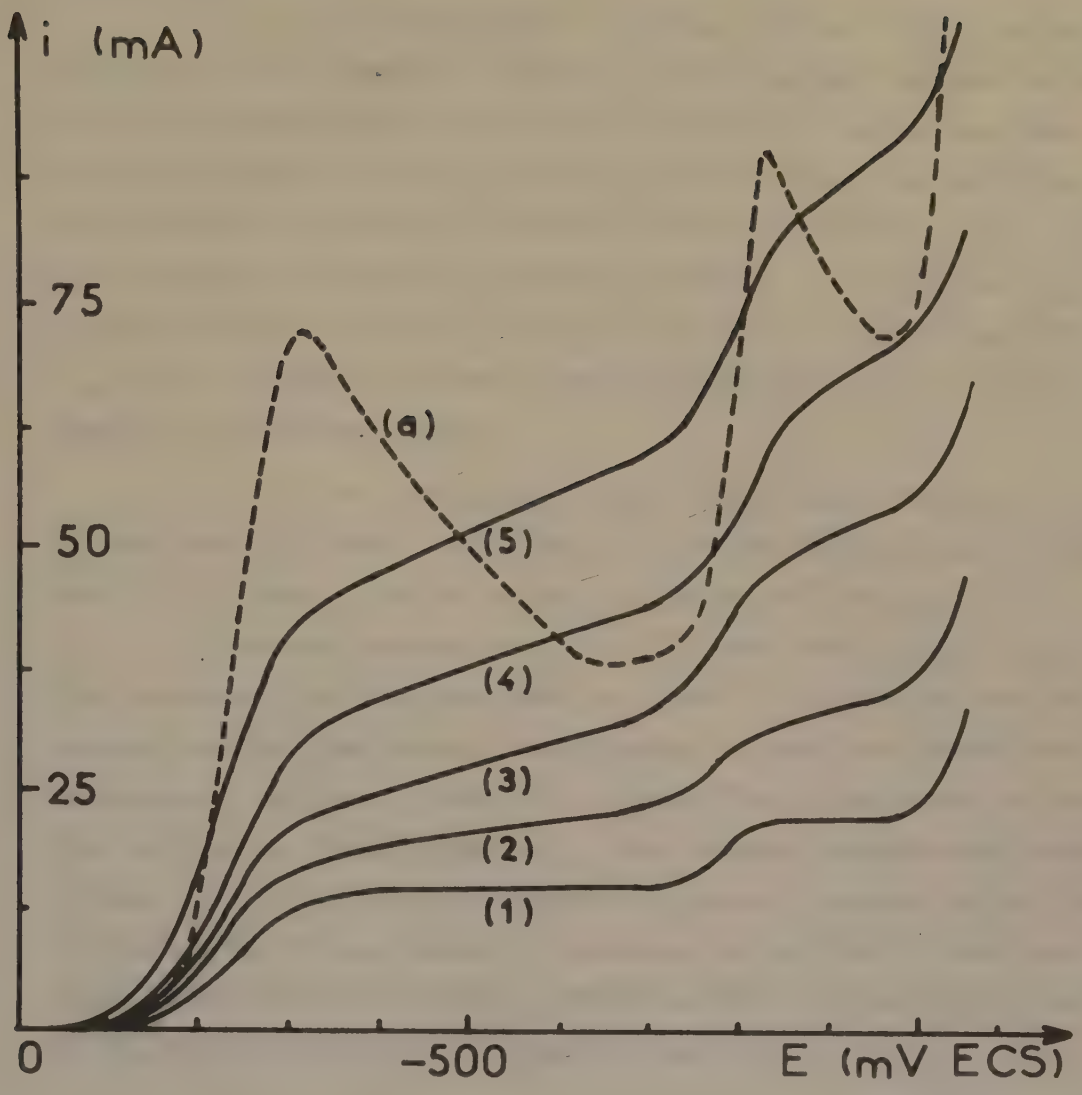


Fig. 2 - Courbes voltampérométriques, relatives à des vitesses de rotation variables de l'agitateur. (a) sans agitation (une division = 1,25 mA). (1) 50 tours/minute ; (2) 60 t/min ; (3) 70 t/min ; (4) 80 t/min ; (5) 90 t /min. Nitro-2 thiophène (2.10^{-4} mole dans 120 cm^3 du mélange H_2SO_4 N + éthanol (1/1).

Nous noterons cependant que ces deux cas ne sont pas rigoureusement comparables.

a) En polarographie, la surface $\mathcal{A}$ est la surface moyenne de la goutte et le potentiel de travail E_T est pratiquement identique en tout point de la microélectrode. Il n'en est plus de même pour une électrode de grande surface. Pour des raisons pratiques de construction de cellule, chaque élément de surface $d\mathcal{A}_i$ travaille en fait au potentiel $E_T \pm \varepsilon_i$, d'ailleurs légèrement variable en cours d'électrolyse[14]. Les constantes k_A et k_B sont alors des constantes moyennes, relatives à la région de potentiel $E_T \pm \varepsilon$; les équations précédentes ne sont applicables que si la cellule fonctionne correctement (ε petit).

b) En polarographie, chaque coefficient de transfert β est un coefficient de diffusion pure. Lorsque le potentiel E_T augmente, K_A tend vers β_A, K_B vers β_B, et les paliers des vagues sont horizontaux.

En cellule d'électrolyse, l'obtention d'une forte intensité de courant exige que l'électrode elle-même soit agitée[13]. Chaque coefficient de transfert contient donc un terme de convection. L'expérience montre que les paramètres β augmentent alors avec l'agitation (fig. 2) mais aussi, de façon plus surprenante, avec le potentiel E_T. Les mesures coulométriques indiquent, en effet, que la réduction est totale dès l'amorce du deuxième palier : l'accroissement du courant, lorsque E_T augmente, ne peut donc provenir que d'un apport supplémentaire de substance réductible. Nous montrerons plus loin que le rapport des pentes des deux paliers est égal à $(n_A + n_B)/n_A$.

c) Les potentiels de demi-vague ne sont pas identiques en polarographie et en électrolyse sur nappe[12][14][15][16], la courbe voltampérométrique sur nappe étant toujours plus écrasée sur l'axe des E que le polarogramme correspondant. Le décalage des $E_{1/2}$ peut dépasser 100 mV, même pour des systèmes réversibles. Il ne peut être justifié par la seule différence des surfaces d'électrodes et des coefficients de transfert. On observe d'ailleurs qu'il est sensible à la composition du solvant[17].

Une discussion plus poussée de cette remarque nous éloignerait de notre sujet. Nous en tiendrons compte néanmoins en enregistrant systématiquement, au début de chaque expérience d'électrolyse, la courbe voltampérométrique relative à la nappe ; nous connaîtrons ainsi, en toute certitude, la correspondance du potentiel de travail E_T.

I-3 - *Forme des courbes Q = f(i) et applications.*

L'intégration de l'équation (14a) conduit à :

$$Q = \int_0^t i\,dt = FVC^\circ_{As}\left\{\left[n_A + (1 - \lambda_B)\, n_B\right](1 - e^{-K_A t}) + \lambda_B n_B (1 - e^{-K_B t})\right\} \quad (15a)$$

et l'intégration de l'équation (14b) à :

$$Q = FVC^\circ_{As}\left\{(n_A + n_B)(1 - e^{-K_A t}) - K_A \lambda'_B n_B\, t\, e^{-K_A t}\right\} \quad (15b)$$

En règle générale par conséquent, compte tenu des couples de valeurs (14a) et (15a), d'une part et (14b) et (15b) d'autre part, la courbe Q = f(i) n'est pas une droite, sauf cas particuliers que nous examinerons d'abord.

I-3 - a - Le potentiel E_T correspond à la première vague (fig. 1 ; $E_T < E_1$). Les constantes k_B et K_B sont alors nulles et $\lambda_B = 1$.

$$i = i_A = n_A\, FVK_A C^\circ_{As}\, e^{-K_A t} \quad (16)$$

On démontre aisément que $\log_{10} i_A = g_A(t)$ est une droite[1], de pente $-K_A/2,3$, et que le produit $i_A . t$ passe par un maximum pour $t = 1/K_A$; à cet instant[18], $i_A = i^\circ_A/e$.

Enfin, à chaque instant[14] : $$Q_A = (i^\circ_A - i_A)/K_A \quad (17)$$

de telle sorte que la fonction $Q_A = f(i_A)$ est représentée par une droite, dont la pente est $-1 / K_A$.

Cette dernière remarque permet de mesurer K_A avec une précision accrue par rapport à la méthode de Lingane, puisque nous n'utilisons pas l'échelle logarithmique. De plus, elle fait gagner beaucoup de temps pour la mesure de la quantité d'électricité $Q_{fA} = i^\circ_A/K_A = n_A FVC^\circ_{As}$ relative à l'électrolyse totale, ou pour le calcul de n_A ; quelques points notés en début d'expérience permettent, en effet, une extrapolation précise à $i_A = 0$. Nous avons également utilisé cette équation pour montrer l'influence du potentiel E_T et de l'agitation sur la constante de vitesse K_A (cf. partie expérimentale; expérience 1).

La précision sur Q_{fA} n'est limitée que par l'existence du courant résiduel. Si ce dernier n'est pas négligeable, ou si le potentiel E_T est tel que le solvant soit lui-même partiellement électrolysé, il est toujours possible de tenir compte du courant parasite i_r, sous réserve qu'il ne varie pas

au cours du temps (exp. 2). La quantité $Q_A = Q - (i_r t)$ est alors une fonction linéaire de $i_A = i - i_r$.

Nous signalerons encore que la courbe $Q_A = f(i_A)$ n'est plus linéaire si le potentiel d'électrolyse E_T correspond à un pic d'adsorption ; la courbe tourne nécessairement sa concavité vers le haut. Le pic disparaît lorsque la concentration C_{As} décroît, de telle sorte que cette courbe se termine par une portion de droite (exp. 3).

I-3 - b - Le potentiel E_T correspond au palier de la seconde vague ($E_2 < E_T < E_3$; fig. 1). La constante k_B est grande ; K_B a atteint sa valeur limite β_B. A plus forte raison, $K_A = \beta_A$. D'après (11a) ou (11b), λ_B ou λ'_B sont négligeables. Les équations (14a) et (14b) conduisent à :

$$i = F V C^\circ_{As} (n_A + n_B) K_A e^{-K_A t} \qquad (18)$$

Par suite, $Q = \frac{i^\circ - i}{K_A}$ est encore représentée par une droite, de pente $-1/K_A$, avec $Q_{f(A+B)} = (n_A + n_B) F V C^\circ_{As}$. On note enfin que les valeurs de i et Q correspondent à $C_{Bs} = 0$.

I-3 - c - Les deux vagues de la courbe voltampérométrique sont confondues : B est alors plus réductible que A. Ce cas correspond, par exemple, à $A = C_6H_5NO_2$, $B = C_6H_5NO$, $C = C_6H_5NHOH$. Quel que soit le milieu, la réduction du composé nitroso est beaucoup plus facile que celle du composé nitré de départ et A se réduit directement en C.

La réaction $B \xrightarrow[(E)]{} C$ est alors extrêmement rapide, de telle sorte que B ne diffuse pas dans la solution ; d'où $C_{Bs} = 0$. De l'équation (6) on déduit alors :

$$C_{Be} = \frac{k_A}{k_B} C_{Ae} \qquad (19)$$

et des équations (13), (3) et (4) :

$$i = (n_A + n_B) F \mathcal{A} k_A C_{Ae} = (n_A + n_B) F V K_A C^\circ_{As} e^{-K_A t} \qquad (20)$$

En conséquence : $Q = \frac{i^\circ - i}{K_A}$ est linéaire, avec $Q_f = (n_A + n_B) F V C^\circ_{As}$.

C'est encore la constante K_A qui commande seule la cinétique de la réaction, bien que celle-ci corresponde à la consommation directe de $(n_A + n_B)$ faradays par mole. En fait, une vague à nF par mole doit être considérée comme la superposition de n vagues à 1F, la vitesse globale étant commandée par la première étape.

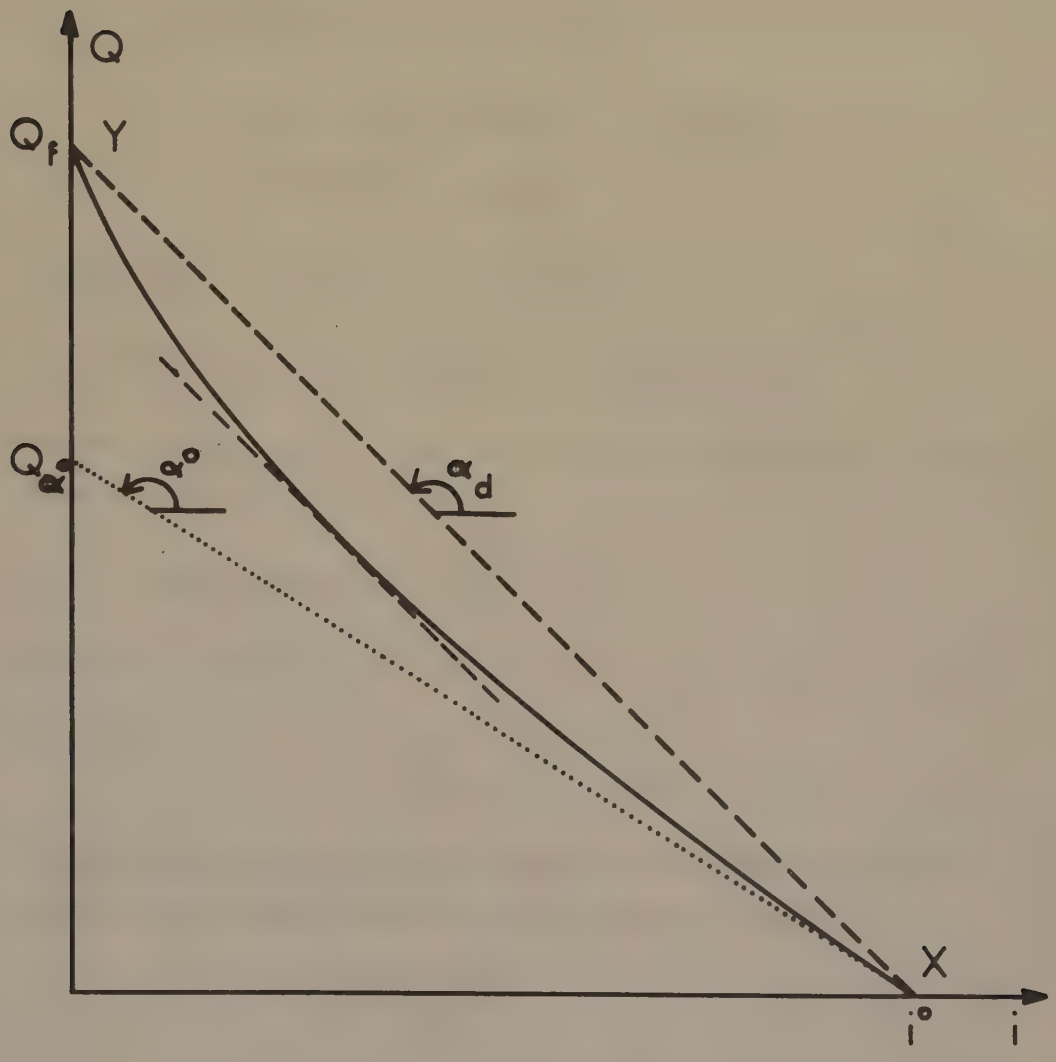


Fig. 3 - Courbe théorique Q = f(i) ; E_T est situé sur la partie exponentielle de la deuxième vague.

I-3 - d - Dans le cas général ($E_1 < E_T < E_2$; fig. 1), le potentiel de travail est situé sur la partie montante de la seconde vague. Nous admettrons que K_A a atteint sa valeur limite β_A. La fonction $Q = f(i)$ est représentée par une courbe dont la forme résulte de la discussion suivante :

En supposant $K_A \neq K_B$, on pose :

$$\begin{cases} M = F\,V\,C^\circ_{As}\,K_A\left[n_A + (1-\lambda_B)\,n_B\right] \\ N = F\,V\,C^\circ_{As}\,K_B\,\lambda_B\,n_B \end{cases} \tag{21}$$

D'après (14a) : $i = M\,e^{-K_A t} + N\,e^{-K_B t}$ (22)

et d'après (15a): $Q_f = \dfrac{M}{K_A} + \dfrac{N}{K_B} = F\,V\,C^\circ_{As}\,(n_A + n_B)$ (23)

Soit (fig. 3) $tg\alpha_d$ la pente de la droite joignant les points X et Y de coordonnées (i° , 0) et (0, Q_f) :

$$tg\alpha_d = -\,Q_f/i^\circ = -\,\frac{K_B M + K_A N}{K_A K_B\,(M+N)} \tag{24}$$

Soit encore $tg\alpha$ la pente d'une tangente quelconque à la courbe $Q = f(i)$:

$$tg\alpha = \frac{dQ}{di} = i\frac{dt}{di} = -\,\frac{M\,e^{-K_A t} + N\,e^{-K_B t}}{K_A\,M\,e^{-K_A t} + K_B\,N\,e^{-K_B t}} \tag{25}$$

L'égalité $tg\alpha = tg\alpha_d$ (pente de la tangente à la courbe parallèle à la droite XY), n'est réalisée que pour la valeur unique du temps :

$$\tau = \frac{\ln\,(K_A / K_B)}{K_A - K_B} \tag{26}$$

Par suite, *pour une expérience donnée, la courbure de* $Q = f(i)$ *sera toujours de même signe.* Si l'on tient compte en outre de :

$$tg\alpha^\circ = -\,\frac{M+N}{K_A M + K_B N}$$

la position de la courbe par rapport à la droite XY sera caractérisée par le signe de l'expression :

$$tg\alpha^\circ - tg\alpha_d = \frac{MN\,(K_A - K_B)^2}{K_A K_B\,(M+N)\,(K_A M + K_B N)} \tag{27}$$

Une discussion complète montre que :

- si $\beta_B \leqslant \beta_A$, on a toujours $0 \leqslant \lambda_B \leqslant 1$. L'expression (27) est positive et la courbe Q = f(i) tourne sa concavité vers le haut (fig. 3) ;

- si $\beta_B > \beta_A$, λ_B croît avec E_T :

  - pour $1 \leqslant \lambda_B < 1 + (n_A/n_B)$, la courbe conserve encore la même forme ;

  - pour $\lambda_B = 1 + (n_A/n_B)$, la courbe Q = f(i) devient une droite, de pente $-1/K_B$;

  - pour $\lambda_B > 1 + (n_A/n_B)$ (soit pour $K_B < \beta_A$) et pour $\lambda_B < 0$ (soit pour $K_B > \beta_A$), la courbe tourne sa concavité vers le bas. Nous n'avons pas trouvé de réaction purement électrochimique qui réponde à ces conditions, mais elles peuvent être réalisées dans les réactions du type ECE.

La condition $K_A = K_B$ — en dehors du cas où le palier de la seconde vague est atteint ($K_A = \beta_A = \beta_B = K_B$) — est théoriquement possible pour une valeur privilégiée de k_B ($K_A = \beta_A = K_B$, avec $K_B \neq \beta_B$). Un calcul semblable au précédent montrerait que la courbe Q = f(i) tourne sa concavité vers le bas.

Conséquences :

Il est fréquent que l'on ne puisse trouver des conditions expérimentales qui satisfassent à une séparation parfaite des deux vagues $A \xrightarrow[(E)]{} B$ et $B \xrightarrow[(E)]{} C$.

1 - Si l'on peut choisir un potentiel de travail E_T qui ne soit pas trop supérieur à E_1 (cf. exp. 4 ; fig. 8b, courbe 3), les premiers points de la courbe Q = f(i) obtenus fourniront, par extrapolation, une valeur de Q_{α° très proche de $Q_{fA} = F\,V\,n_A\,C^\circ_{As}$, correspondant à la seule réaction $A \longrightarrow B$. Une quantité d'électricité sensiblement équivalente à Q_{fA} sera rapidement consommée, puis l'expérience traînera en longueur, le courant n'atteignant que très lentement l'intensité du courant résiduel ; compte tenu de $K_A \gg K_B$, $tg\alpha$ tend vers $-1/K_B$.

2 - Du point de vue de l'électrolyse préparative, les études théoriques précédentes apportent un renseignement intéressant. D'après l'équation (10), la concentration C_{Bs} de la substance B en solution (c'est-à-dire le rendement en B) est maximale pour $t = \dfrac{\ln (K_A / K_B)}{K_A - K_B}$. Cette

valeur de t est précisément celle qui correspond (eqn 26) à $tg\alpha = tg\alpha_d$. On pourra donc arrêter l'électrolyse à l'instant τ ainsi déterminé.

I-3 - e - Application générale. La courbe Q = f(i) peut être utilisée pour vérifier que les conditions expérimentales prévues sont effectivement réalisées :

- unicité de la réaction électrochimique (n_A ou ($n_A + n_B$) faradays par mole) ;

- contrôle du fonctionnement des appareils : enregistreur de Q(i) pour des courants très faibles, par Hanamura[19][20] ; cellule d'électrolyse[14] ou microcellule[21]. On note à ce sujet que l'existence d'un point d'inflexion est théoriquement exclue ; un tel cas de figure ne peut donc être que l'indication d'une anomalie dans le fonctionnement de la cellule[14].

I-4 - *Contrôles polarographiques et ampérométriques annexes.*

Le montage proposé est décrit dans la partie expérimentale (appareillage).

I-4 - a - Contrôle sur A.

1 - Aux potentiels E_T (électrolyse sur nappe) et E_T^* (électrolyse simultanée sur goutte), tous deux inférieurs à E_1 (fig. 1), E_T^* étant ou non différent de E_T, la substance A est seule électrolysable.

Des équations (4), (16) et (17), on déduit :

$$Q_A = n_A F V (C^\circ_{As} - C_{As}) \qquad (28)$$

Le courant polarographique i_A^* est proportionnel à la concentration C_{As} de A en solution : $i_A^* = a\, C_{As} = a\, C^\circ_{As}\, e^{-K_A t}$ (29)

d'où : $$Q_A = \frac{n_A F V}{a} (i_A^{*\circ} - i_A^*) \qquad (30)$$

Les courbes $Q_A = f_A^*(i_A^*)$ et $\log_{10} i_A^* = g_A^*(t)$ doivent être des droites, ce qui permet de contrôler le bon fonctionnement du montage polarographique (exp. 5).

Remarque : Pour une réaction électrochimique unique $A \xrightarrow[(E)]{} B$, la relation (28) est toujours vérifiée, même si, à chaque instant, C_{As} est différent de $C^\circ_{As}\, e^{-K_A t}$; c'est le cas lorsqu'au potentiel d'électrolyse E_T, la courbe voltampérométrique présente un maximum. Si la vague polarographique ne présente pas le maximum correspondant au potentiel E_T^*, la relation (30)

reste également valable ; la courbe $Q_A = f_A^*(i_A^*)$ est encore une droite, mais non $Q_A = f(i_A)$ (exp. 6).

2 - La relation (29) reste valable quel que soit le potentiel d'électrolyse E_T, y compris dans la région $E_T > E_1$ (fig. 1) où la deuxième vague se superpose à la première. Lorsque les mesures microampérométriques sont effectuées sur le palier de la première vague, il est possible, en traçant $g_A^*(t)$, d'accéder aux valeurs de β_A qui correspondent à chaque valeur de E_T.

On constate que *le coefficient de transfert β_A varie linéairement avec E_T* (exp. 7 ; fig. 10).

Lorsque E_T correspond au palier incliné de la première vague, il existe une relation simple entre β_A et i_A° (cf. I-3-a). D'où :
$\Delta i_1^\circ / \Delta E_T = n_A F V C_{As}^\circ (\Delta\beta_A / \Delta E_T)$.

Lorsque E_T correspond au palier de la deuxième vague, la valeur de β_A n'est plus accessible à partir de i°. Mais la pente $\Delta\beta_A/\Delta E_T$ conserve la même valeur que précédemment et, d'après (I-3-b) :

$$\Delta i_2^\circ / \Delta E_T = (n_A + n_B) F V C_{As}^\circ (\Delta\beta_A / \Delta E_T) = \frac{n_A + n_B}{n_A} (\Delta i_1^\circ / \Delta E_T)$$

Le rapport des pentes des deux paliers de la courbe voltampérométrique est égal à $(n_A + n_B) / n_A$. La figure 2 montre que l'accord avec l'expérience est satisfaisant.

I-4 - b - Contrôle sur B.

Si le composé B (supposé chimiquement stable et entièrement soluble) obtenu par électrolyse de A au potentiel $E_T < E_2$ (fig. 1), est seul électroactif au potentiel $E_T^* < E_o$, on peut écrire à chaque instant :

$$C_{Bs} = C_{As}^\circ - C_{As} = C_{As}^\circ (1 - e^{-K_A t}) \quad (31)$$

Mais i_B^* est proportionnel à C_{Bs} :

$$i_B^* = b C_{Bs} = b C_{As}^\circ (1 - e^{-K_A t}) \quad (32)$$

1 - Lorsque $E_T < E_1$, l'équation (28) conduit à :

$$Q_A = \frac{n_A F V}{b} i_B^* \quad (33)$$

La courbe $\log_{10} i_B^* = g_B^*(t)$ n'est pas une droite, mais $Q_A = f_B^*(i_B^*)$ est encore linéaire (exp. 8).

2 - Lorsque $E_1 < E_T < E_2$, on vérifie que C_{Bs} est maximale quand la tangente à la courbe Q = f(i) est parallèle à la droite XY (exp. 9), c'est-à-dire pour $t = \tau$.

I-4 - c - Contrôle simultané sur A et B.

Pour un potentiel E_T^* compris entre E_1 et E_3 (fig. 1), le courant polarographique i^* est, à chaque instant, la somme du courant i_A^* relatif à la substance A et du courant i_B^* relatif à la substance B passée en solution. L'intensité i_A^* n'est pas directement mesurable.

1 - Si $E_T < E_1$, la valeur de i_A^* peut être calculée par l'équation :

$$i_A^* = i^{*}_{\circ} \times (i_A / i^{\circ}_A) \qquad (34)$$

que l'on déduit de :

$$i_B^{*}{}_{\circ} = 0 \; ; \; i_A^* = i^{*}_{\circ} \, e^{-K_A t} \; ; \; i_A = i^{\circ}_A \, e^{-K_A t}$$

On peut alors déterminer $i_B^* = i^* - i_A^*$.

Les conclusions sont les mêmes qu'en (I-4-b-1) : $Q_A = f_A^*(i_A^*)$; $Q_A = f_B^*(i_B^*)$; $\log_{10} i_A^* = g_A^*(t)$ sont linéaires, mais non $\log_{10} i_B^* = g_B^*(t)$ (exp. 10).

2 - Si $E_1 < E_T < E_2$, on effectue deux expériences, simultanées ou non, mais dans des conditions rigoureusement identiques. Dans la première, on enregistre i_{A1}^* à $E_{T1}^* < E_1$. Dans la seconde, on mesure i^* total à E_{T2}^*. Compte tenu de l'équation (29) et de :

$$i_{A2}^* = i^{*}_{\circ} \, e^{-K_A t} \qquad (35)$$

on calcule

$$i_{A2}^* = \frac{i^{*}_{\circ}}{i^{*}_{A1\circ}} \, i_{A1}^* \qquad (36)$$

De $i_B^* = i^* - i_{A2}^*$ on déduit alors :

$$i_B^* = i^* - \frac{i^{*}_{\circ}}{i^{*\circ}_{A1}} \, i_{A1}^* \qquad (37)$$

Il est ainsi possible (exp. 11) de suivre, en toutes circonstances, la variation de la concentration de B en solution.

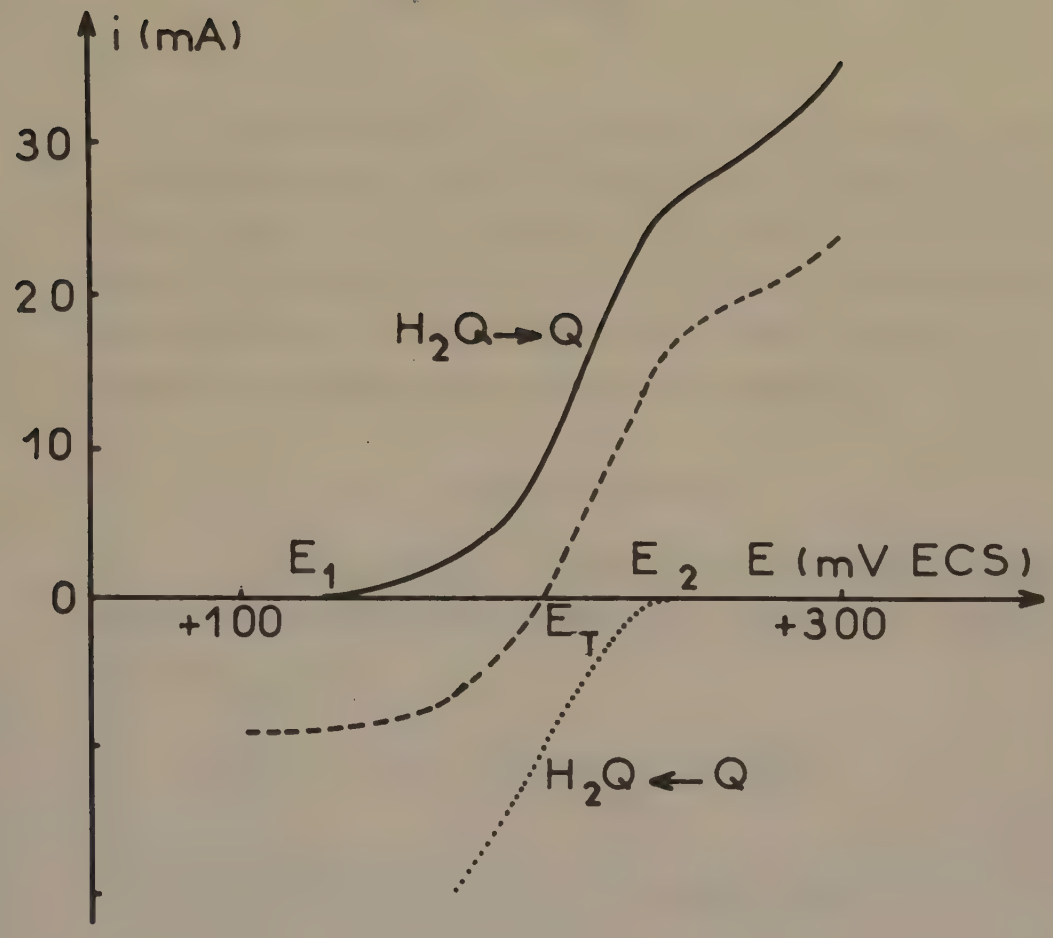


Fig. 4 - Réaction électrochimique réversible, sur nappe de Hg : A $\rightleftharpoons$ B (à l'origine, A est seule présente en solution) ; ---- état de la solution lorsque i s'annule, après électrolyse au potentiel E_T. Les courbes expérimentales ci-dessus sont relatives au système hydroquinone-quinone.

II - Réactions électrochimiques réversibles.

$$\text{Type : } A \underset{k_B}{\overset{k_A}{\rightleftharpoons}} B \quad (E)$$

Les substances A et B sont supposées chimiquement stables et entièrement dissoutes. Toutes les conditions expérimentales (pH, température, agitation...) sont constantes. Nous limitons la discussion à la région de potentiels $E_1 < E_T < E_2$ (fig. 4) pour laquelle les deux réactions peuvent avoir lieu simultanément sur la même électrode. La substance A est seule présente au début de l'électrolyse.

II-1 - *Equations générales.*

En négligeant, comme précédemment, le nombre de moles de substance A (ou B) au contact immédiat de l'électrode, par rapport à N_{As} (ou N_{Bs}) :

$$V \frac{dC_{As}}{dt} = -\mathcal{A} k_A C_{Ae} + \mathcal{A} k_B C_{Be} = - V \frac{dC_{Bs}}{dt} \tag{38}$$

$$\frac{dC_{As}}{dt} = \beta_A (C_{Ae} - C_{As}) = - \beta_B (C_{Be} - C_{Bs}) \tag{39}$$

$$\text{et : } \quad C_{As} + C_{Bs} = C^\circ_{As} \tag{40}$$

Soit alors deux nouvelles constantes K_A et K_B,

$$\text{telles que : } \quad \frac{K_A}{k_A} = \frac{K_B}{k_B} = \frac{\mathcal{A} \beta_A \beta_B}{V \beta_A \beta_B + \mathcal{A} k_B \beta_A + \mathcal{A} k_A \beta_B} \tag{41}$$

Il vient :

$$C_{Ae} = \frac{\beta_A - (K_A + K_B)}{\beta_A} C_{As} + \frac{K_B}{\beta_A} C^\circ_{As} \tag{42}$$

$$\text{et} \quad C_{As} = \frac{K_B}{K_A + K_B} C^\circ_{As} + \frac{K_A}{K_A + K_B} C^\circ_{As} \, e^{-(K_A + K_B) t} \tag{43}$$

Le courant d'électrolyse est, à chaque instant, la somme algébrique de i_{Ae} et i_{Be} :

$$i = nF\mathcal{A}(k_A C_{Ae} - k_B C_{Be}) \qquad (44)$$

avec $n = n_A = n_B$; soit, compte tenu des équations précédentes,

$$i = nF\,V\,K_A\,C^\circ_{As}\,e^{-(K_A + K_B)\,t} \qquad (45)$$

Nous retrouvons l'équation proposée par Meites[22] ; mais cet auteur n'introduit pas la notion de concentration à l'électrode et n'explicite pas les constantes K_A et K_B. On observe que la constante K_A contient les termes k_B et β_B ; réciproquement K_B contient k_A et β_A. Dans la région de potentiels où la réaction électrochimique est réversible, les deux réactions inverses sont indissociables par l'expérience.

II-2 - *Applications.*

II-2 - a - En notant $i^\circ = nFV K_A C^\circ_{As}$, le courant total est de la forme : $i = i^\circ e^{-(K_A + K_B)\,t}$. Il en résulte que la quantité d'électricité consommée à l'instant t est donnée par :

$$Q = \int_0^t i\,dt = \frac{i^\circ - i}{K_A + K_B} \qquad (46)$$

La fonction $Q = f(i)$ est représentée par une droite (exp. 12), dont la pente est $-1/(K_A + K_B)$. On vérifie que $E_T < E_1$ ($k_A = 0$) conduit à $i = 0$ et $Q = 0$; $E_T > E_2$ ($k_B = 0$) conduit à $i = i^\circ e^{-K_A t}$ et $Q = (i^\circ - i)/K_A$, conformément aux résultats antérieurs.

II-2 - b - Lorsque le courant s'annule (fig. 4), il reste en solution une quantité de substance A d'autant plus grande que le potentiel E_T est plus proche de E_1. D'après l'équation (43), pour une valeur infinie de t : $C_{Asf} = C^\circ_{As}\,K_B/(K_A + K_B)$. La concentration en substance B apparue est alors, d'après l'équation (40) : $C_{Bsf} = C^\circ_{As}\,K_A/(K_A + K_B)$. Le rapport C_{Asf}/C_{Bsf} n'est autre que le rapport des constantes K_B/K_A.

L'extrapolation de la droite $Q = f(i)$ à $i = o$ conduit à la valeur de $Q_f = nFV C^\circ_{As}\,K_A/(K_A + K_B)$, relative à chaque potentiel E_T. Une expérience annexe, soit sur nappe à $E_T > E_2$, soit sur goutte (cf. plus loin), permet de mesurer $Q_{fA} = nFV C^\circ_{As}$. Connaissant alors d'une part, la somme $(K_A + K_B)$ par la mesure de la pente de Q(i) et d'autre part, le rapport $Q_f/Q_{fA} = K_A/(K_A + K_B)$, il est possible d'accéder aux valeurs individuelles des constantes K_A et K_B, pour chaque valeur de E_T (exp. 12).

II-3 - *Contrôles polarographiques annexes.*

II-3 - a - Contrôle sur A.

Par microampérométrie sur goutte, grâce à un montage annexe, il est possible de suivre, en cours d'électrolyse, la variation de la concentration de la substance A en solution. On opère à $E^{*}_{TA} > E_2$ (fig. 4). En posant : $i^{*}_{A} = aC_{As}$, les équations (43, 45 et 46) permettent d'aboutir à :

$$Q = \frac{i^{\circ}}{K_A} \times \left(1 - \frac{i^{*}_{A}}{aC^{\circ}_{As}}\right) \qquad (47)$$

La courbe $Q = f^{*}_{A}(i^{*}_{A})$ est donc représentée par un segment de droite (exp. 13), dont les points expérimentaux ne peuvent être obtenus au-delà de la valeur de Q qui correspond à $i = 0$, c'est-à-dire de Q_f. L'extrapolation de cette droite à $i^{*}_{A} = 0$ fournit néanmoins la valeur de $Q_{fA} = i^{\circ} / K_A = n\,F\,V\,C^{\circ}_{As}$. On obtient ainsi une mesure de Q_{fA}, qui permet de ne pas répéter l'expérience sur nappe à $E_T > E_2$ si l'on désire, par exemple, déterminer la valeur inconnue de n.

II-3 - b - Contrôle sur B.

De même, à un potentiel $E^{*}_{TB} < E_1$ (fig. 4), il est possible de suivre la concentration de la substance B apparue en solution par la mesure de :

$i^{*}_{B} = b\,C_{Bs} = b\,(C^{\circ}_{As} - C_{As})$. Alors : $Q = \frac{i^{\circ}}{K_A} \times \frac{i^{*}_{B}}{b\,C^{\circ}_{As}}$ (48)

de telle sorte que la courbe $Q = f^{*}_{B}(i^{*}_{B})$ est encore une droite, que l'on peut tracer jusqu'à la valeur Q_f de Q (exp. 14).

PARTIE EXPERIMENTALE

- Appareillage -

1 - La cellule d'électrolyse a été décrite précédemment[14]. Nous avons également construit une microcellule à gouttes de mercure[21], spécialement adaptée à la mesure de très petites quantités d'électricité (inférieures à 0,1 C).

2 - En dehors du montage couramment utilisé[23] (potentiostat, intégrateur de courant, milliampèremètre, millivoltmètre), l'ensemble de polarisation et de mesure est constitué :

a) pour l'électrolyse sur nappe, d'un appareil enregistreur Tacussel, type "EPL2", muni d'un tiroir de courants "TI 20G". Cet appareil, placé en série dans le circuit de la contre-électrode, permet de tracer :

- soit la courbe intensité-temps lorsque le déroulement du palier est commandé par des impulsions intérieures à l'appareil.
- soit directement la courbe Q = f(i) lorsque le déroulement du papier est commandé par des impulsions provenant de l'intégrateur de courant.

b) pour l'électrolyse sur gouttes, d'un enregistreur Tacussel du même type, muni cette fois d'un tiroir polarographique "Tipol". Les courbes enregistrées sont les mêmes que précédemment, mais elles sont relatives à des courants polarographiques.

3 - Le montage polarographique annexe, à trois électrodes, est constitué :

- d'une électrode à gouttes de mercure ;
- d'une première allonge, qui reçoit l'électrode de référence (E.C.S.). L'extrémité de cette allonge, obturée par un fil d'amiante, arrive très près de la goutte de mercure, de façon à diminuer autant que possible la d.d.p. ohmique (due essentiellement au courant d'électrolyse sur nappe)

entre l'électrode de travail et l'électrode de référence. Le potentiel imposé à la goutte peut ainsi rester pratiquement constant tout au long de l'électrolyse (cf. exp. 5).

- d'une seconde allonge, dont l'extrémité est fermée par une pastille d'amiante, et qui contient la contre-électrode.

L'ensemble s'adapte sur une tubulure latérale de la cellule d'électrolyse et vient plonger dans la solution en expérience.

L'introduction d'un tel montage dans la cellule ne perturbe pas la coulométrie. Le courant polarographique étant très faible, la quantité de substance électrolysée sur gouttes est négligeable et n'influe pas sur la quantité d'électricité Q_f, relative à l'électrolyse totale sur la nappe. D'autre part, le volume de mercure qui s'écoule du capillaire est négligeable par rapport à celui de la nappe.

Remarque : Ce dernier montage utilise un second circuit d'électrolyse. Pour imposer aux deux électrodes de travail (nappe et goutte) des potentiels indépendants, il est nécessaire de ne relier qu'un seul potentiostat à la terre.

- *Expériences* -

Expériences 1. Dans deux expériences distinctes (a) et (b), nous avons réduit 2.10^{-4} mole de nitrobenzène, dissous dans 120 cm^3 du mélange (HCH_3CO_2 M + $NH_4CH_3CO_2$ M) + éthanol (1/1).

1a) L'agitation de la nappe de mercure est maintenue constante (fig. 5). Le potentiel imposé E_T varie de façon discontinue (on notera que les valeurs de $|E_T| < 800$ mV correspondent à la partie d'allure exponentielle de la courbe voltampérométrique.

Les segments de droites $Q_A = f(i_A)$ obtenus dans chaque cas sont extrapolés jusqu'à $i_A = 0$, d'une part et $Q_A = 0$, d'autre part. La quantité Q_{fA} est bien unique (78 C, soit $n_A = 4,04$). Des intensités initiales i°_A ainsi déterminées, on déduit les différentes valeurs de $K_A = i^\circ_A / Q_{fA}$.

1b) Le potentiel cathodique reste constant ; c'est l'agitation qui varie par étapes. L'aspect de la figure est analogue à celui de la figure 5. Pour $E_T = -800$ mV ECS, K_A varie de 10.10^{-4} à $4,5.10^{-4}$ s^{-1} lorsque la vitesse de rotation passe de 100 t/min à 60 t/min.

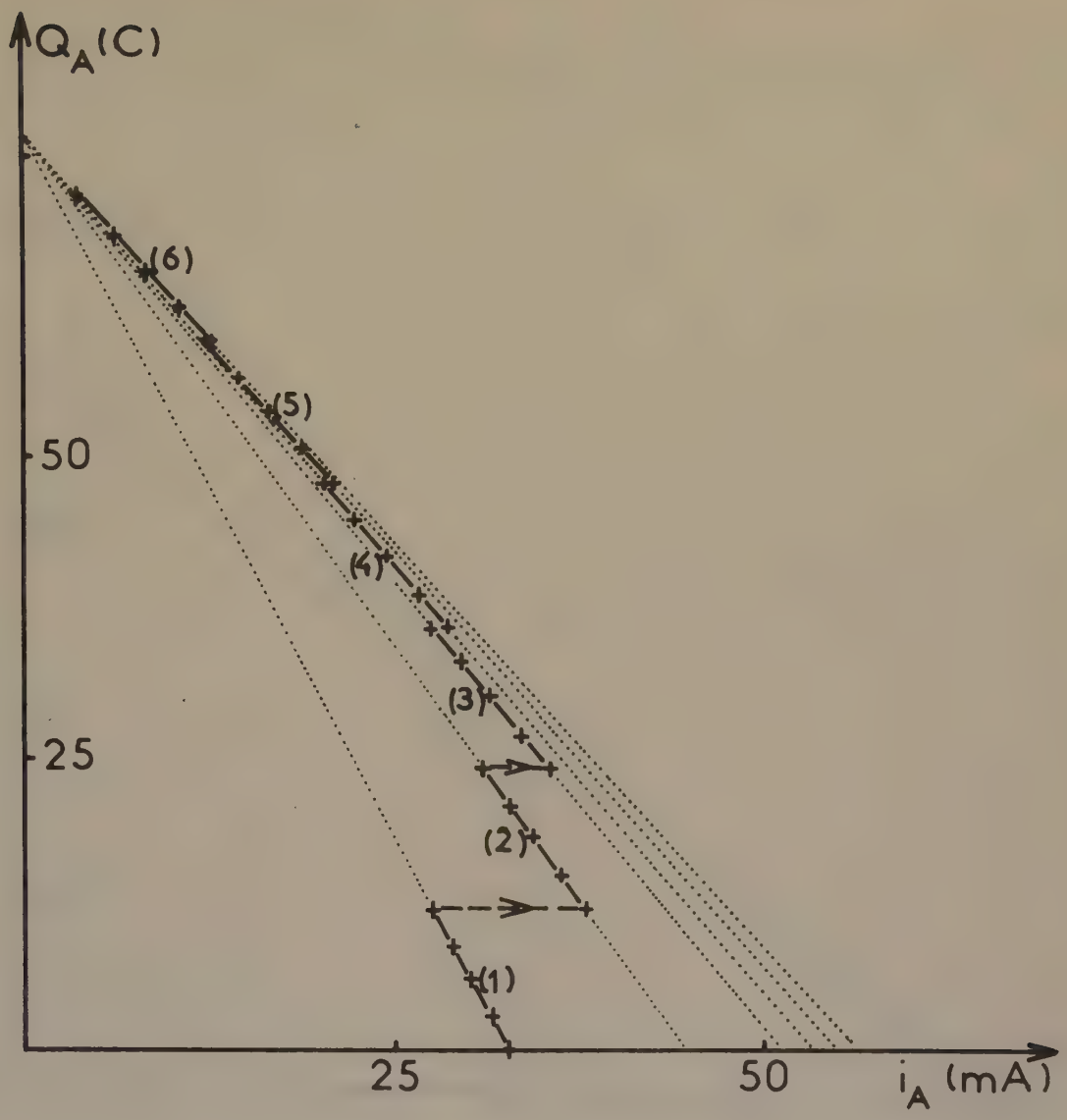


Fig. 5 - Influence de E_T sur la valeur de K_A. Agitation constante, 80 t/min. (1) : E_T = - 650 mV ECS ($K_A = 4,2.10^{-4} s^{-1}$) ; (2) E_T = - 700 ($K_A = 5,8.10^{-4}$) ; (3) E_T = - 750 ($K_A = 6,6.10^{-4}$) ; (4) E_T = - 800 ($K_A = 6,9.10^{-4}$) ; (5) E_T = - 850 ($K_A = 7,0.10^{-4}$) ; (6) E_T = - 900 ($K_A = 7,2.10^{-4}$).

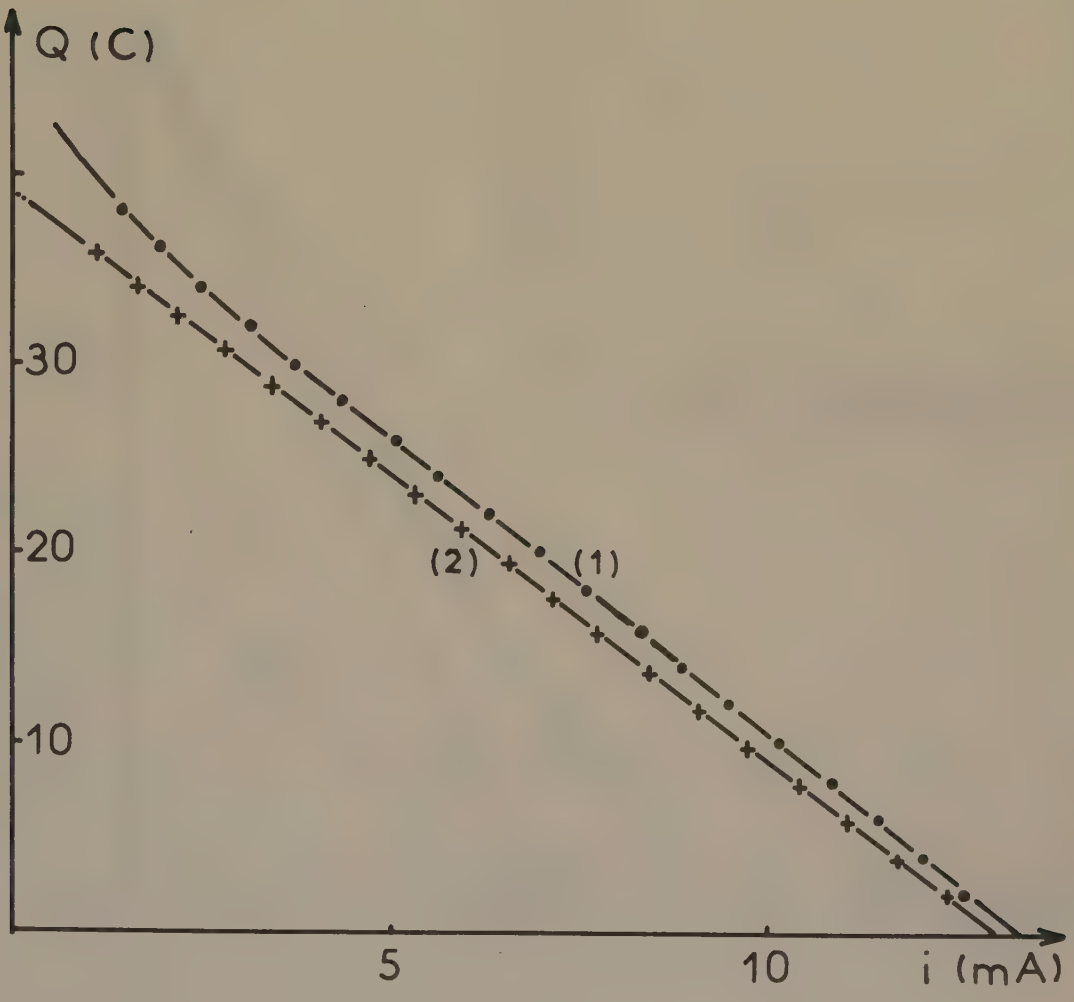


Fig. 6 - Correction d'un courant parasite constant.

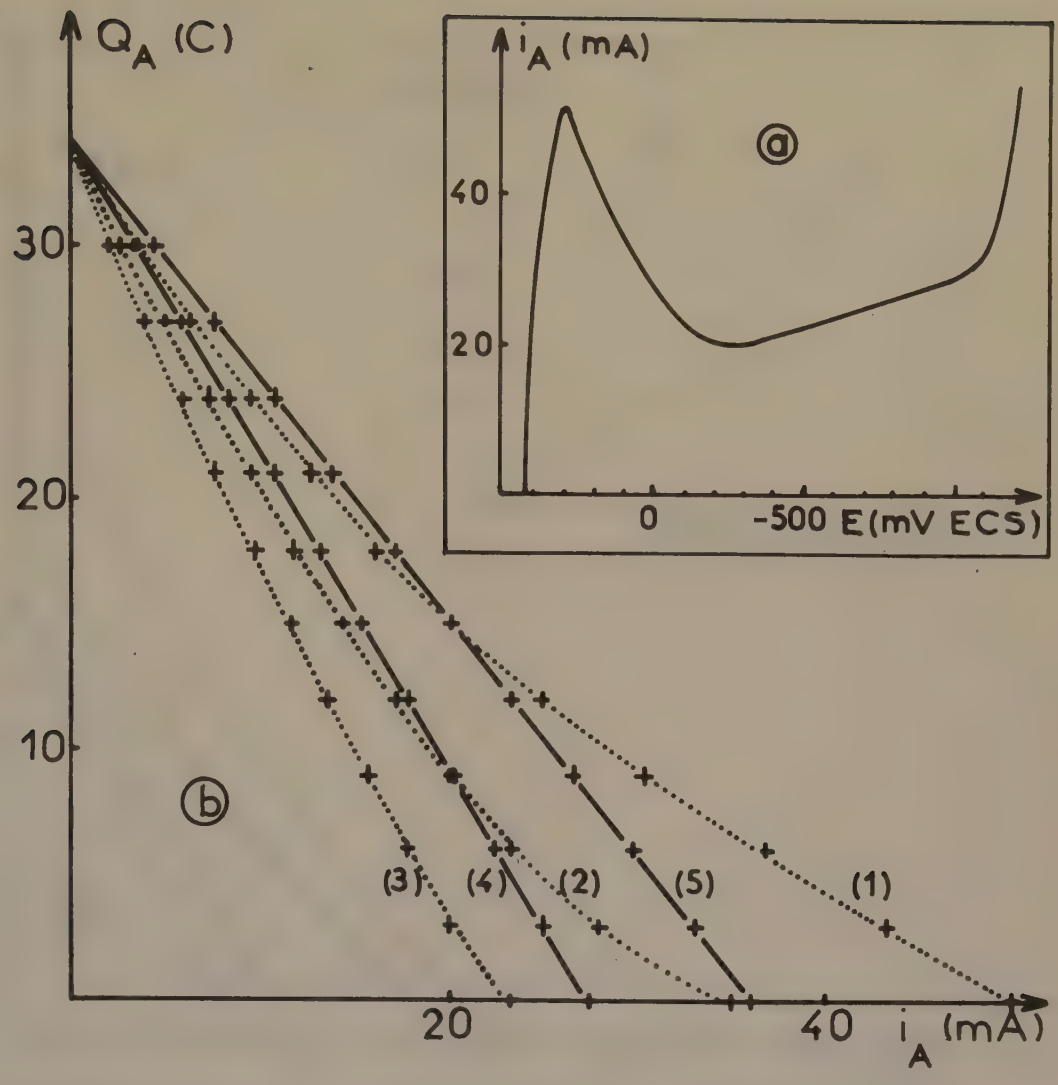


Fig. 7a et 7b - Influence de l'adsorption de la substance électroactive. Vitesse d'agitation 80 t/min. Fig. 7a : courbe voltampérométrique de la p-benzoquinone. Fig. 7b : les courbes (1) ; (2) ; (3) ; (4) et (5) sont relatives, respectivement, aux potentiels E_T = + 200 ; 0 ; - 200 ; - 400 et - 800 mV ECS.

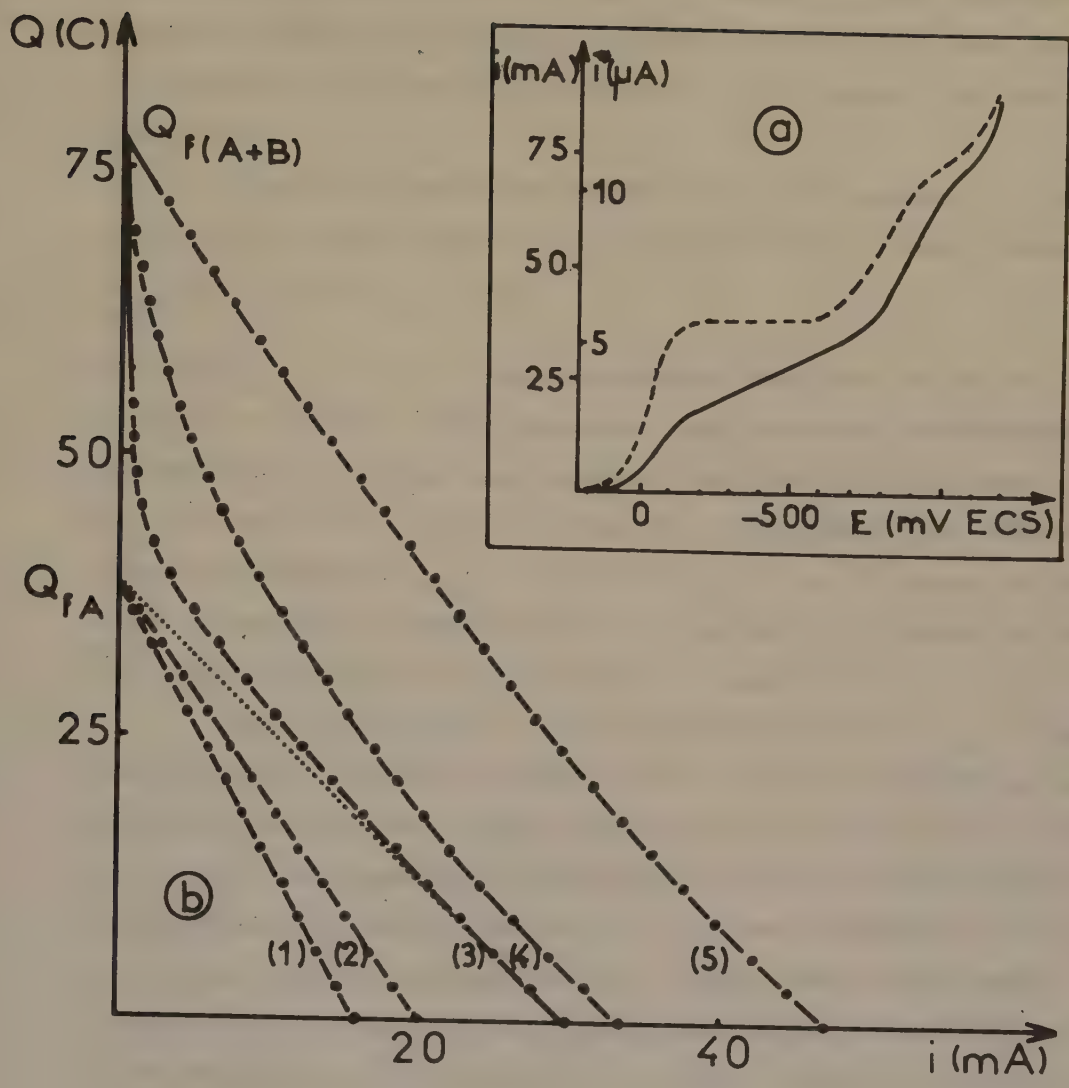


Fig. 8a - Courbes voltampérométriques de l'acide dibromoacétique : ---- sur goutte ; —— sur nappe (vitesse d'agitation : 85 t/min).

Fig. 8b - Courbes expérimentales Q = f(i) correspondantes : E_T = (1) - 300 ; (2) - 500 ; (3) - 700 ; (4) - 800 ; (5) - 900 mV ECS.

Expérience 2. 2.10^{-4} mole d'acide trichloroacétique dans 120 cm^3 du mélange H_2SO_4 N + éthanol (1/1). La réduction n'a lieu avec une vitesse notable qu'au voisinage de la décharge des protons. Si cette réduction est effectuée à - 950 mV ECS, après une préélectrolyse très soignée, le courant résiduel est constant (i_r = 0,30 mA) et dû uniquement à la réduction des protons.

La figure 6 représente les courbes Q = f(i) obtenues : (1) sans correction du courant résiduel ; (2) avec correction du courant résiduel (Q_{fA} = 39 C ; d'où n_A = 2,02).

Expériences 3. $1,75.10^{-4}$ mole de p-benzoquinone dans 120 cm^3 du mélange H_2SO_4 N + éthanol (1/1). Nous avons tracé la courbe voltampérométrique sur nappe (fig. 7a). Puis nous avons construit (fig. 7b) les courbes $Q_A = f(i_A)$ relatives à des solutions identiques à la précédente, pour différents potentiels cathodiques (Q_{fA} = 34 C ; d'où n_A = 2,01). La courbe se transforme en segment de droite lorsque la concentration est devenue suffisamment faible pour que le pic d'adsorption ait disparu.

Dans tous les cas, la quantité d'électricité finale Q_{fA} ne dépend que du nombre de moles en expérience (fig. 7b). Les points obtenus en fin de réaction déterminent la droite théorique que l'on observerait, au potentiel E_T, en supprimant le pic d'adsorption. Les points expérimentaux qui correspondent aux valeurs élevées de i_A se situent évidemment à droite de cette ligne, puisque l'existence du pic provoque, toutes choses égales d'ailleurs, un accroissement de i_A. Il en résulte que la courbe $Q_A = f(i_A)$ tourne nécessairement sa concavité vers le haut lorsque le potentiel E_T correspond à un pic d'adsorption.

Expérience 4. Acide dibromoacétique : 2.10^{-4} mole dans 120 cm^3 du mélange H_2SO_4 N + éthanol (1/1). Les courbes voltampérométriques, sur goutte et sur nappe, sont représentées sur la figure 8a. Nous avons tracé (fig. 8b) les courbes Q = f(i) qui correspondent à différents potentiels d'électrolyse E_T ; le solvant est attaqué avant que le palier de la seconde vague soit atteint. Inversement, en travaillant sur le métadinitrobenzène en tampon acétique, on n'obtient aisément que les droites Q(i) qui correspondent au deuxième palier.

Expérience 5. 2.10^{-4} mole de nitrobenzène dans 120 cm^3 du mélange

(HCH_3CO_2 M + $NH_4CH_3CO_2$ M) + éthanol (1/1).

Le potentiel de la nappe est E_T = - 800 mV ECS ; le potentiel imposé à la goutte (E_T^* = - 500 mV ECS) correspond au $E_{1/2}^*$ polarographique. Les courbes $Q_A = f_A^*(i_A^*)$ et $\log_{10} i_A^* = g_A^*(t)$ sont des droites : même sur la montée de la courbe polarographique, i_A^* est bien proportionnel à C_{As}. En outre, on vérifie que le montage polarographique annexe fonctionne de façon satisfaisante : E_T^* reste bien constant, malgré la variation du courant d'électrolyse i_A en cours d'expérience.

Expérience 6. $1,75.10^{-4}$ mole de p-benzoquinone, dans 120 cm^3 du mélange H_2SO_4 N + éthanol (1/1). Potentiel d'électrolyse : E_T = + 200 mV ECS, correspondant à un maximum d'adsorption (cf. fig. 7a). Le potentiel imposé à la goutte (E_T^* = - 500 mV ECS) correspond au palier de la vague polarographique. La courbe $Q_A = f(i_A)$ et la droite $Q_A = f_A^*(i_A^*)$ sont reportées sur la figure 9.

Expérience 7. Acide dibromoacétique : 2.10^{-4} mole dans 120 cm^3 du mélange H_2SO_4 N + éthanol (1/1). Vitesse d'agitation 85 t/min. Le potentiel E_T^* = - 300 mV ECS imposé à la goutte, correspond au palier de la première vague (fig. 8a).

Quel que soit E_T, la fonction $\log_{10} i_A^*$ est représentée par une droite, dont la pente permet de calculer β_A :

	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
E_T (mV ECS)	- 500	- 600	- 700	- 800	- 900
β_A ($10^{-4}.s^{-1}$)	7,02	7,82	8,51	9,10	9,78

Les valeurs de β_A sont ainsi mesurées à $\pm$ 0,25 ($10^{-4} s^{-1}$) près.

La pente moyenne $\Delta\beta_A / \Delta E_T$, calculée par la méthode des moindres carrés ($0,69\ 10^{-3}\ s^{-1}\ V^{-1}$), est multipliée par $n_A\ F\ V\ C^\circ_{As}$ pour obtenir $\Delta i_1^\circ / \Delta E_T$; on trouve : $2,65\ 10^{-2}$ A.V $^{-1}$. Nous avons reporté sur la figure 10 le courant i° expérimental (pente : $2,75\ 10^{-2}$ A.V $^{-1}$ sur le premier palier), et le courant i_A° calculé.

Expérience 8. Les conditions expérimentales sont celles de l'expérience 5, mais le potentiel imposé à la goutte est anodique (E_T^* = + 100 mV ECS) ; la phénylhydroxylamine formée par électrolyse au potentiel E_T est alors oxydable sur la goutte en nitrosobenzène. On vérifie que $Q_A = f_B^*(i_B^*)$ est bien représentée par une droite.

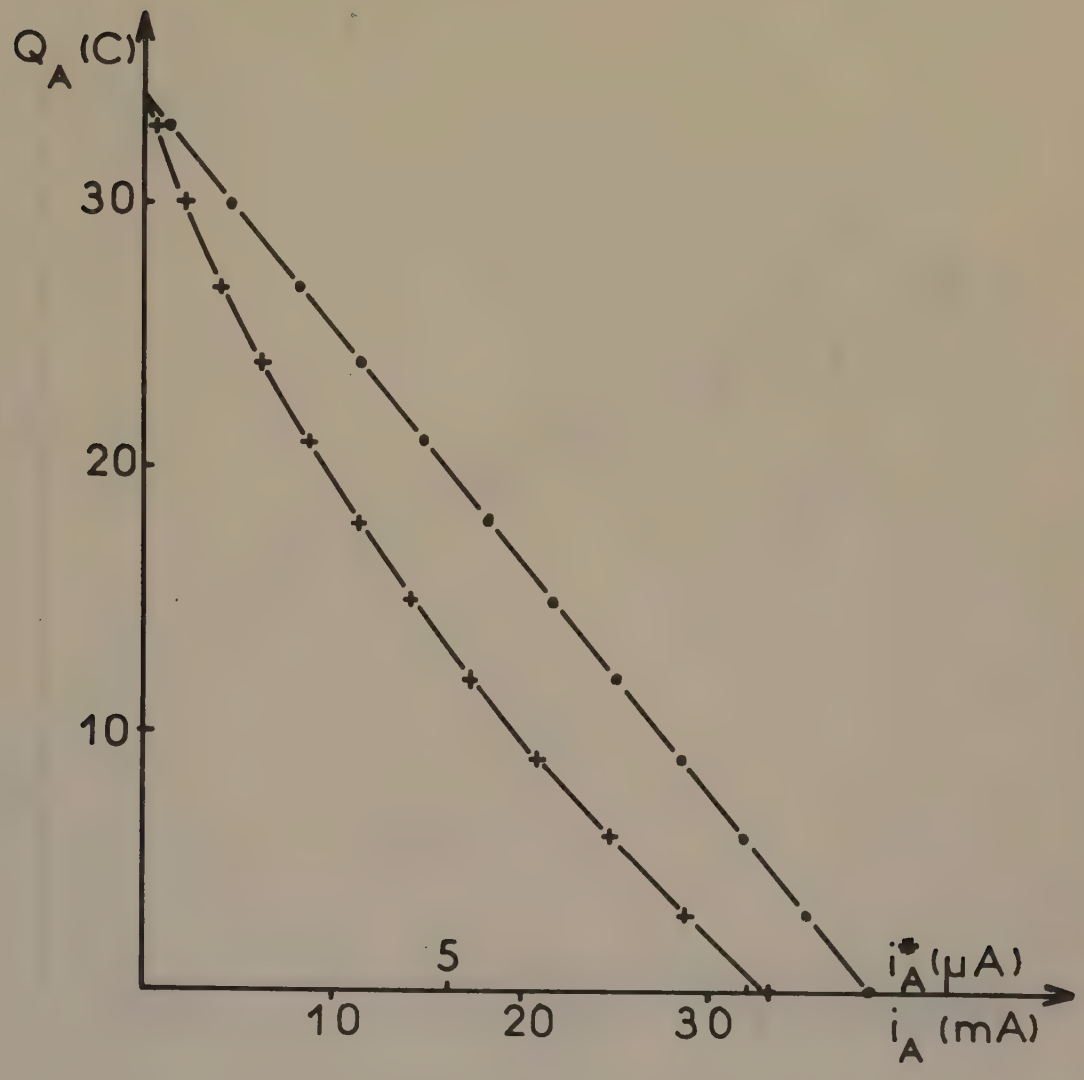


Fig. 9 - Contrôle ampérométrique annexe, effectué sur A, lorsque E_T correspond à un maximum d'adsorption. -+-+- $Q_A = f(i_A)$; -·-·-·- $Q_A = f_A^*(i_A^*)$.

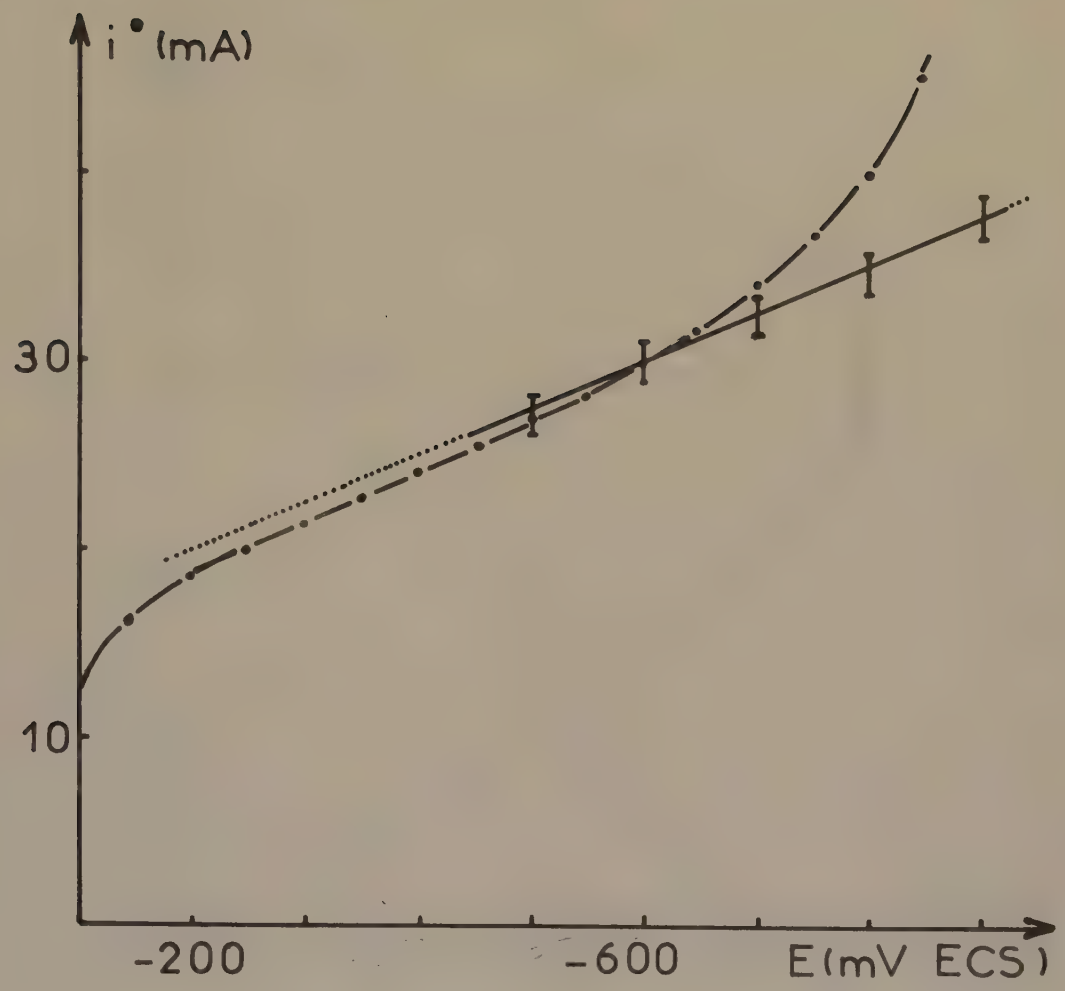


Fig. 10 -·-·-·-·- Valeurs expérimentales de i° ; ...— valeurs calculées de i°_{A}.

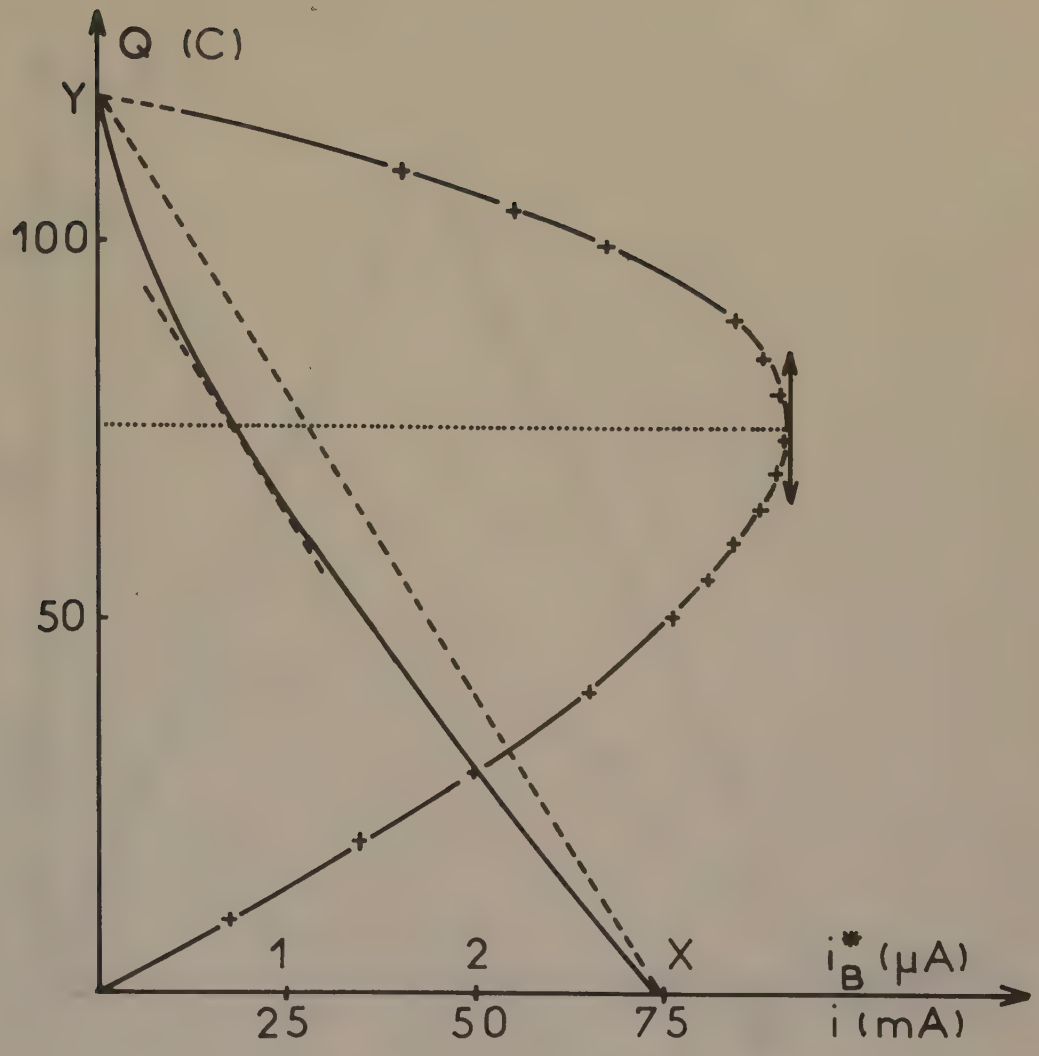


Fig. 11 - Contrôle polarographique sur B. —— Q = f(i) ; + - + - + variation concomitante de i_B^*.

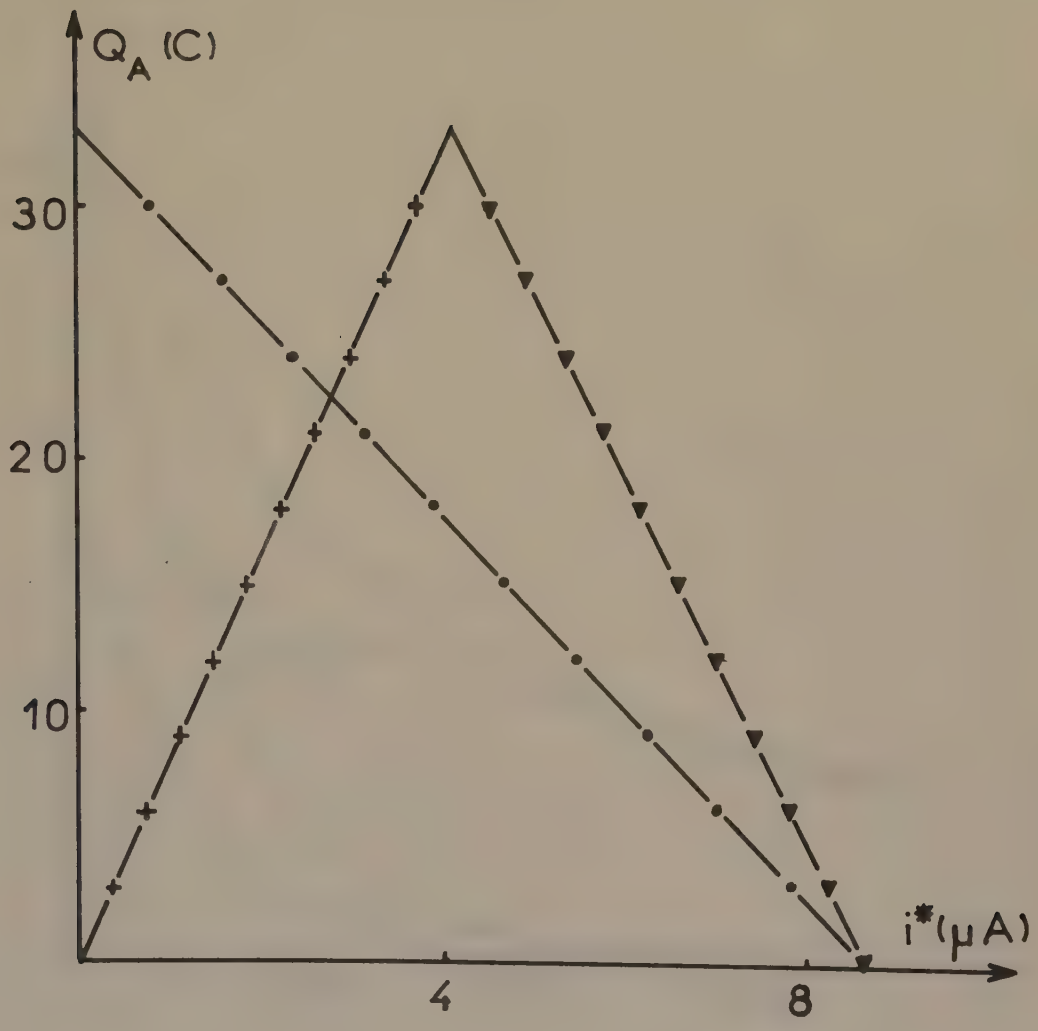


Fig. 12 - Contrôle ampérométrique annexe, effectué sur A et B simultanément.
-·-·-·- $Q_A = f_A^*(i_A^*)$; - + - + - $Q_A = f_B^*(i_B^*)$; -▼-▼- $Q_A = f^*(i^*)$.

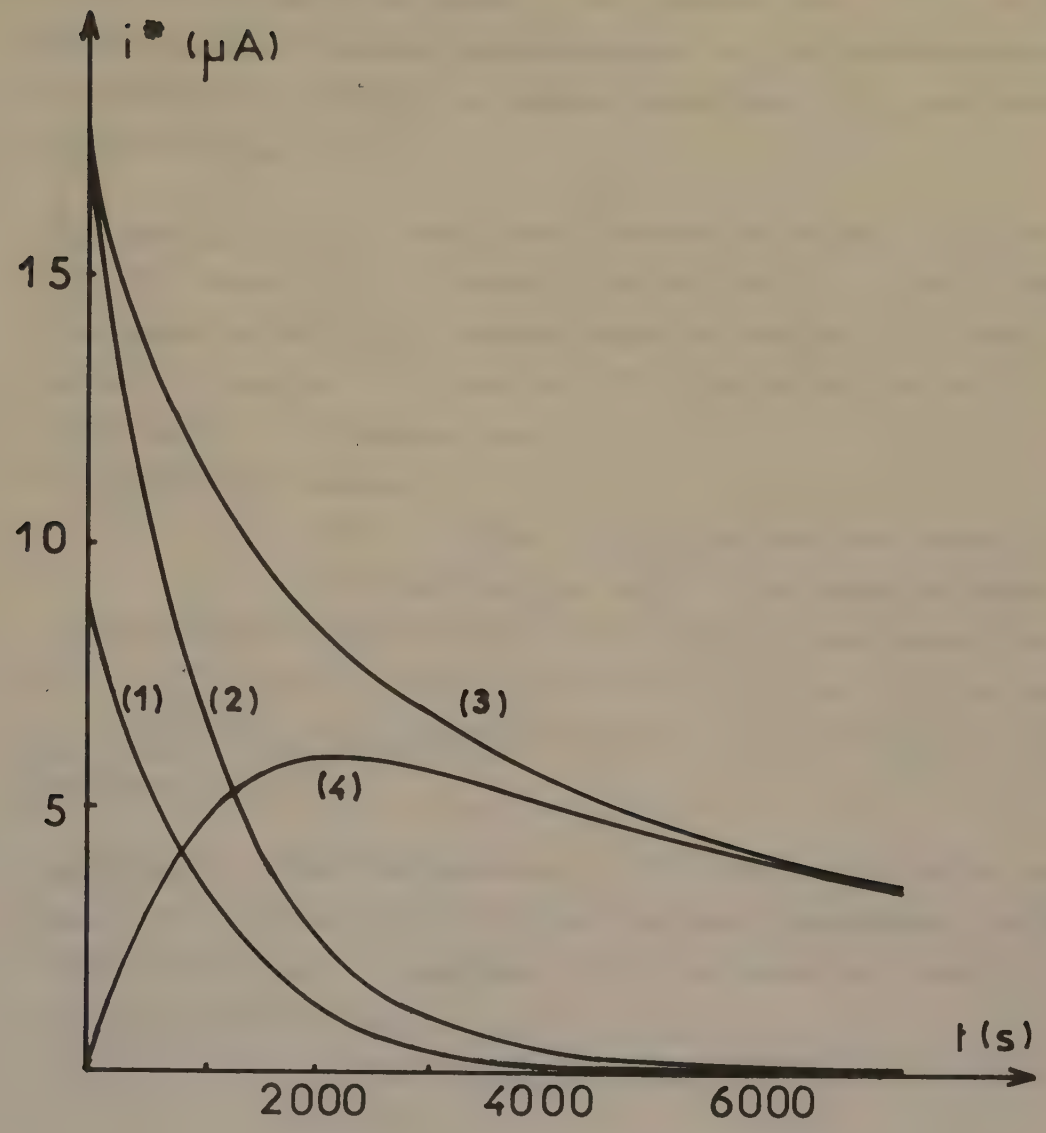


Fig. 13 - Contrôle ampérométrique effectué sur A et B. (1) i^*_{A1} (E^*_{T1} = - 300 mV ECS) ; (2) i^*_{A2} calculé ; (3) i^* (E^*_{T2} = - 950 mV ECS) ; (4) i^*_B calculé.

Expérience 9. Nitrobenzène : 2.10^{-4} mole dans 120 cm^3 du mélange (HCH_3CO_2 M + $NH_4CH_3CO_2$ M) + éthanol (1/1). E_T = - 1150 mV ECS correspond à la partie "exponentielle" de la seconde vague. E_T^* = + 100 mV ECS correspond à l'oxydation en nitrosobenzène de la phénylhydroxylamine. On enregistre Q = f(i) et i_B^* ; ce dernier (proportionnel à C_{Bs}) est maximum à l'instant τ (fig. 11).

Expérience 10. $1,70.10^{-4}$ mole d'acide dibromoacétique dans 120 cm^3 de H_2SO_4 N + éthanol (1/1). Le potentiel de la nappe est E_T = - 400 mV ECS ; il correspond au palier de la première vague de réduction. Le potentiel imposé à la goutte est E_T^* = - 850 mV ECS ; il correspond à la partie "exponentielle" de la deuxième vague.

On enregistre simultanément:

- pour l'électrolyse : Q_A et i_A en fonction du temps ;
- pour l'ampérométrie annexe : i^* en fonction du temps.

La relation (34) permet de calculer la valeur de i_A^* à chaque instant. De $i_B^* = i^* - i_A^*$ on déduit la valeur correspondante de i_B^*. Les deux fonctions $Q_A = f_A^*(i_A^*)$ et $Q_A = f_B^*(i_B^*)$ sont représentées par des droites (fig. 12), de même que $Q_A = f^*(i^*)$.

Expérience 11. Acide dibromoacétique : 2.10^{-4} mole dans 120 cm^3 du mélange H_2SO_4 N + éthanol (1/1). Pour des conditions rigoureusement identiques d'agitation (85 t/min), de température (25° C), de potentiel de travail E_T..., on mesure en fonction de t :

- en électrolyse, à E_T = - 800 mV ECS, Q et i ; d'où Q = f(i).
- à E_{T1}^* = - 300 mV ECS, l'intensité i_{A1}^*.
- à E_{T2}^* = - 950 mV ECS, l'intensité i^*.

La figure 13 montre les variations des diverses grandeurs intéressantes. On constate encore que i_B^* est bien maximum à l'instant τ .

La valeur de K_A est déduite de la pente de la droite $\log_{10} i_{A1}^* = g_{A1}^*(t)$: $K_A = 9,02\ (\pm\ 0,05)\ 10^{-4}\ s^{-1}$.

A deux instants connus t_1 et t_2, choisis d'après la courbe (4) de la figure 13, qui correspondent à la même intensité i_B^*, la concentration C_{Bs} prend deux valeurs égales. L'équation (10) s'écrit alors :

$$e^{-K_A t_1} - e^{-K_B t_1} = e^{-K_A t_2} - e^{-K_B t_2}$$

Par approximations successives, on calcule $K_B = 1,78\ 10^{-4}\ s^{-1}$.

La valeur de τ obtenue par application de l'équation (26), soit 2240 s, correspond bien à la valeur expérimentale (fig. 13, courbe 4).

Expérience 12. En tampon acétate (HCH_3CO_2 M/2 + $NaCH_3CO_2$ M/2), le système hydroquinone-quinone est réversible sur mercure (fig. 4), bien que les courbes voltampérométriques sur nappe soient décalées par rapport aux courbes polarographiques, dans des sens tels que la région de potentiel $E_2 - E_1$ s'en trouve comparativement réduite.

Nous avons tracé les droites Q = f(i) qui correspondent à l'oxydation, à divers potentiels, de 2.10^{-4} mole d'hydroquinone, en solution dans 120 cm^3 de tampon acétate (vitesse d'agitation 80 t/min). Pour chaque valeur de E_T, on obtient les valeurs de K_A et K_B par le calcul indiqué en II-2-b :

(a) $E_T = +200$ mV ECS ; $K_A = 2,25.10^{-4} s^{-1}$; $K_B = 3,51.10^{-4} s^{-1}$. (b) $E_T = +220$ mV ; $K_A = 3,96.10^{-4}$; $K_B = 1,04.10^{-4}$. (c) $E_T = +240$ mV ; $K_A = 5,28.10^{-4}$; $K_B = 0,05.10^{-4}$.

Expérience 13. La solution précédente est électrolysée au potentiel $E_T = +210$ mV ECS (vitesse d'agitation 80 t/min). En polarographie annexe, on impose à la goutte le potentiel $E^*_{TA} = +250$ mV, qui correspond au palier de la vague polarographique. La fonction $Q = f^*_A(i^*_A)$ est bien représentée par une droite.

Expérience 14. Les conditions opératoires sont identiques aux précédentes mais la goutte est portée au potentiel $E^*_{TB} = -200$ mV ECS. La fonction $Q = f^*_B(i^*_B)$ est bien linéaire.

BIBLIOGRAPHIE

1 - J.J. LINGANE, J. amer. chem. Soc., 1945, 67, 1916.

2 - D.H. GESKE et A.J. BARD, J. phys. Chem., 1959, 63, 1057.

3 - A.J. BARD et J.S. MAYELL, J. phys. Chem., 1962, 66, 2173.

4 - A.J. BARD et E. SOLON, J. phys. Chem., 1963, 67, 2326.

5 - L. MEITES et S. MOROS, Anal. Chem., 1959, 31, 23.

6 - S. MOROS et L. MEITES, J. Electroanal. Chem. interfacial Electrochem. Netherl., 1963, 5, 103.

7 - L. MEITES, J. electroanal. Chem. interfacial Electrochem. Netherl., 1963, 5, 270.

8 - R.I. GELB et L. MEITES, J. phys. Chem., 1964, 68, 630.

9 - R.I. GELB et L. MEITES, J. phys. Chem., 1964, 68, 2599.

10 - Y. ISRAEL et L. MEITES, J. electroanal. Chem. interfacial Electrochem. Netherl., 1964, 8, 99.

11 - J.G. MASON, J. electroanal. Chem. interfacial Electrochem. Netherl., 1966, 11, 462.

12 - S. KARP et L. MEITES, J. electroanal. Chem. interfacial Electrochem. Netherl., 1968, 17, 253.

13 - D. PELTIER et C. MOINET, Bull. Soc. chim., 1968, p. 2657.

14 - C. MOINET et D. PELTIER, Bull. Soc. chim., 1969, p. 690.

15 - L. MEITES, Pure and applied chemistry, 1969, 18, 35.

16 - P. DELAHAY, New instrumental Methods in electrochemistry, Interscience Publishers, New-York, 1954, p. 222.

17 - P. BOUDEVILLE, Communication personnelle.

18 - K.S.V. SANTHANAM, G. SIVARAMAIAH et V.R. KRISHNAN, J. electrochem. Soc. Japan, 1966, 34, 98.

19 - S. HANAMURA, Talanta, 1959, 2, 278.

20 - S. HANAMURA, Talanta, 1962, 9, 901.

21 - C. MOINET, Bull. Soc. chim., 1971, p. 3819.

22 - L. MEITES, J. electroanal. Chem. interfacial Electrochem. Netherl., 1964, 7, 337.

23 - M. LE GUYADER, Bull. Soc. chim., 1966, p. 1849.

Deuxième Mémoire.

REACTIONS CHIMIQUES SUPERPOSEES AUX REACTIONS ELECTROCHIMIQUES.

Dans le précédent Mémoire, nous avons exposé le principe de l'ampérocoulométrie ; nous avons vérifié, sur quelques exemples de réactions purement électrochimiques, la validité des calculs et le bon fonctionnement des montages expérimentaux.

Nous présentons maintenant de nouveaux exemples d'application de cette méthode, relatifs à des réactions chimiques et électrochimiques superposées.

Les notations utilisées sont les mêmes que précédemment. Les constantes de vitesse des réactions chimiques sont désignées par k'. Nous n'introduirons pas de distinction entre les constantes chimiques au sein de la solution et à l'électrode, le nombre de moles qui subissent la réaction chimique dans le volume intéressé par la réaction électrochimique étant négligeable, par rapport au nombre total de moles de l'espèce envisagée.

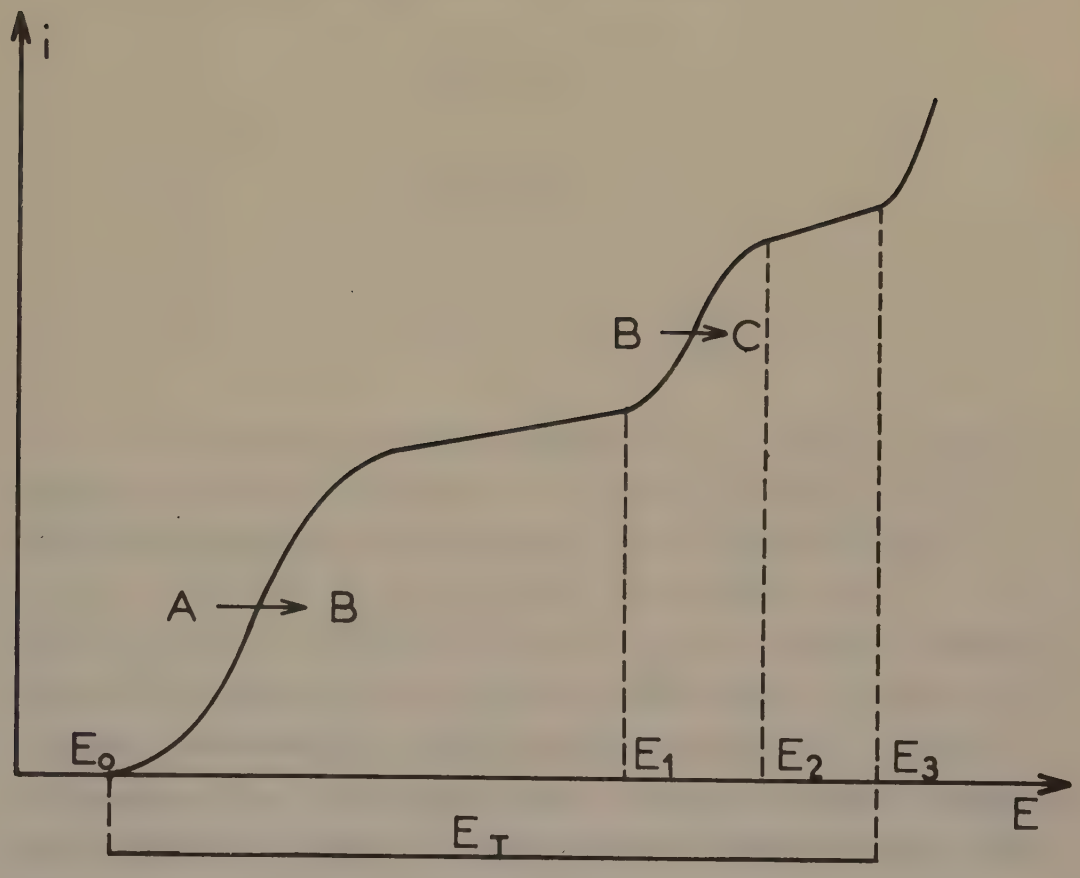
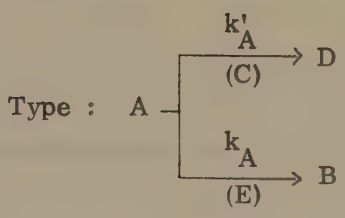


Fig. 1 - Courbe voltampérométrique théorique : $A \xrightarrow[(E)]{} B \xrightarrow[(E)]{} C$.

PARTIE THEORIQUE

I - Le produit de départ évolue chimiquement.



Le principal intérêt de la méthode étant de permettre l'étude cinétique de la réaction chimique, nous supposons que l'électrolyse est conduite à un potentiel E_T correspondant, soit à la première vague ($E_T < E_1$; A $\xrightarrow{n_A}$ B), soit *au palier* de la deuxième vague ($E_2 < E_T < E_3$; A $\xrightarrow{n_A + n_B}$ C) (fig. 1). Dans les deux cas, l'électrolyse de A consomme par mole un nombre n/de faradays. Au potentiel E_T considéré, la substance D, produit d'évolution chimique de A, n'est pas électroactive. Enfin l'électrolyse, comme la réaction chimique, commence dès l'introduction de A dans le milieu considéré ; toutes les autres conditions expérimentales (pH, température, agitation...) sont constantes.

I-1 - *Equations générales.*

L'hypothèse $dN_A/dt = dN_{As}/dt$ conduit à :

$$\frac{dC_{As}}{dt} = \beta_A (C_{Ae} - C_{As}) - k'_A \left[C_{As} \text{ ou } C^2_{As}\right] \qquad (1)$$

et $$V \frac{dC_{As}}{dt} = - \mathcal{A} k_A C_{Ae} - V k'_A \left[C_{As} \text{ ou } C^2_{As}\right] \qquad (2)$$

Le terme "chimique" est du premier ou de second degré en C_{As} selon que l'évolution de A est du premier ou du second ordre en A ; dans le premier cas, la constante de vitesse k'_A s'exprime en s^{-1}, dans le second en $l.mole^{-1}.s^{-1}$.

L'élimination des termes en k'_A entre les deux équations précé-

dentes permet d'écrire, dans tous les cas :

$$C_{Ae} = \frac{K_A V}{k_A \mathcal{A}} C_{As} \qquad (3)$$

en posant, comme pour les réactions purement électrochimiques :

$$K_A = \frac{\mathcal{A} k_A \beta_A}{\mathcal{A} k_A + V \beta_A} \qquad (4)$$

a) Si la réaction chimique est du premier ordre en A, on a :

$$C_{As} = C^\circ_{As} e^{-(K_A + k'_A) t} \qquad (5)$$

$$i = n F \mathcal{A} k_A C_{Ae} = n F V K_A C^\circ_{As} e^{-(K_A + k'_A) t} \qquad (6)$$

avec $n = n_A$ ou $(n_A + n_B)$, selon le potentiel E_T.

b) Si la réaction chimique est du second ordre en A, on trouve :

$$C_{As} = \frac{K_A C^\circ_{As} e^{-K_A t}}{k'_A C^\circ_{As} (1 - e^{-K_A t}) + K_A} \qquad (5bis)$$

$$\text{et} \quad i = \frac{n F V K_A^2 C^\circ_{As} e^{-K_A t}}{k'_A C^\circ_{As} (1 - e^{-K_A t}) + K_A} \qquad (6bis)$$

En intégrant les courants i entre 0 et t :

- dans le cas b) la courbe Q(i) tourne toujours sa concavité vers le haut : $d(tg\alpha)/dt$ est toujours négatif, avec $tg\alpha = i \cdot (dt/di)$.
- *La courbe Q(i) est une droite si la réaction chimique est du premier ordre en A.* Dans ce cas, si l'on pose : $i^\circ = n F V K_A C^\circ_{As}$, il vient :

$$Q = \int_0^t i dt = \frac{i^\circ - i}{K_A + k'_A} \qquad (7)$$

I-2 - *Applications.*

I-2 - a - Dans le cas simple qui précède, la mesure de la pente de la droite Q = f(i) (exp. 1 et 3) permet d'obtenir la somme $(K_A + k'_A)$,

dans laquelle la constante K_A est relative au potentiel E_T. En l'absence d'une évolution chimique ($k'_A = 0$), dans les mêmes conditions expérimentales, on calculerait pour i = 0, $Q_{fA} = n\,F\,N^\circ_A = i^\circ / K_A$; d'où la valeur de K_A et celle de k'_A à la température considérée.

Le rapport $Q_f/Q_{fA} = K_A / (K_A + k'_A)$ indique que la quantité de substance A qui se réduit et celle qui échappe à la réduction sont entre elles comme les constantes K_A et k'_A.

Enfin, la quantité de substance B (ou C) formée par électrolyse est donnée par :

$$V \frac{dC_{Bs}}{dt} = \mathcal{A} k_A C_{Ae} \qquad (8)$$

Des équations précédentes, on déduit :

$$C_{Bs} = \frac{K_A C^\circ_{As}}{i^\circ_A} Q \qquad (9)$$

La concentration C_{Bs} est évidemment proportionnelle à Q, puisque le courant n'a été utilisé qu'à la génération de B.

I-2 - b - Mais il est également possible d'obtenir directement k'_A en suivant *séparément*, par ampérométrie sur goutte de mercure, l'évolution chimique de A.

Avec $K_A = 0$, $i^*_A = a\,C_{As} = a\,C^\circ_{As}\,e^{-k'_A t}$. La pente de la droite $\log_{10} i^*_A = g^*_A(t)$ est égale à $-k'_A / 2,3$ (exp. 2 et 3).

Cette mesure permet donc de contrôler les résultats précédents ou, si le mécanisme électrochimique est inconnu, de déterminer $n = i^\circ / K_A\,F\,N^\circ_A$.

I-2 - c - Pour une réaction chimique du second ordre en A, il serait toujours possible d'avoir :

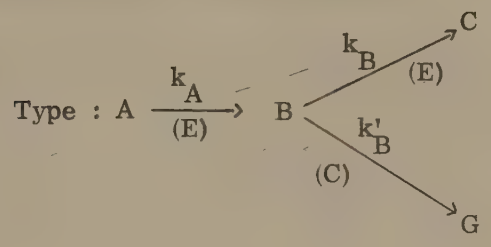
- la constante K_A, à partir de $Q_{fA} = n\,F\,N^\circ_A = i^\circ / K_A$, si n est connu.

- la constante k'_A par microampérométrie séparée. Des équations $dC_{As}/dt = -k'_A\,C^2_{As}$; $i^*_A = a\,C_{As}$ et $i^{*\circ}_A = a\,C^\circ_{As}$, on déduit en effet :

$$\frac{1}{i^*_A} = \frac{1}{i^{*\circ}_A} + \frac{C^\circ_{As}}{i^{*\circ}_A} k'_A\,t \qquad (10)$$

La pente de la droite représentant $1/i_A^*$ en fonction de t est donc $k'_A C^\circ_{As}/i^{*\circ}_A$.

II - Le produit formé par électrolyse évolue chimiquement.



La substance A, chimiquement stable, donne naissance, par électrolyse, à une substance B entièrement dissoute. Cette dernière évolue par voie chimique en produits G non électroactifs au potentiel E_T. Deux cas peuvent se présenter selon que B est ou non électroactif à ce potentiel ; nous les traiterons simultanément, le deuxième cas étant considéré comme une simplification du premier.

L'hypothèse $dN_A/dt = dN_{As}/dt$ conduit à :

$$V \frac{dC_{As}}{dt} = - \mathcal{A} k_A C_{Ae} \qquad (11)$$

et $$\frac{dC_{As}}{dt} = \beta_A (C_{Ae} - C_{As}) \qquad (12)$$

soit : $$C_{Ae} = \frac{K_A V}{k_A \mathcal{A}} C_{As} \qquad (13)$$

et $$C_{As} = C^\circ_{As} e^{-K_A t} \qquad (14)$$

En supposant k_B non nul ($E_1 < E_T < E_3$; fig. 1), l'hypothèse $dN_B/dt = dN_{Bs}/dt$ permet d'écrire :

$$\frac{dN_B}{dt} = V \frac{dC_{Bs}}{dt} = \mathcal{A} k_A C_{Ae} - \mathcal{A} k_B C_{Be} - V k'_B \left[C_{Bs} \text{ ou } C^2_{Bs}\right] \qquad (15)$$

$$\frac{dC_{Bs}}{dt} = \beta_B (C_{Be} - C_{Bs}) - k'_B \left[C_{Bs} \text{ ou } C^2_{Bs}\right] \qquad (16)$$

Le terme "chimique" est du premier ou du second degré en C_{Bs} selon que l'évolution de B est du premier ou du second ordre en B.

Nous ne poursuivrons les calculs généraux que lorsque la réaction chimique est du premier ordre en B ; les réactions du second ordre seront examinées en cas particuliers.

II-1 - *La réaction chimique est d'ordre 1 en B. Cas général.*

En posant : $$K_B = \frac{\mathcal{A} k_B \beta_B}{\mathcal{A} k_B + V\beta_B} \tag{17}$$

$$C_{Be} = \frac{K_A V}{\mathcal{A} k_B + V\beta_B} C^\circ_{As} e^{-K_A t} + \frac{V\beta_B}{\mathcal{A} k_B + V\beta_B} C_{Bs} \tag{18}$$

et $$\frac{dC_{Bs}}{dt} = \frac{K_A K_B V}{\mathcal{A} k_B} C^\circ_{As} e^{-K_A t} - (K_B + k'_B) C_{Bs} \tag{19}$$

L'intégration de cette équation donne ($K_A \neq K_B + k'_B$) :

$$C_{Bs} = \frac{K_A K_B}{k_B (K_B + k'_B - K_A)} \frac{V}{\mathcal{A}} C^\circ_{As} \left[e^{-K_A t} - e^{-(K_B + k'_B) t} \right] \tag{20}$$

Posant encore :

$$\mu_B = \frac{K_A K_B}{k_B \left[K_A - (K_B + k'_B) \right]} \frac{V}{\mathcal{A}} \tag{21a}$$

on a :

$$C_{Be} = \frac{K_A}{k_B} \frac{V}{\mathcal{A}} C^\circ_{As} \left(1 - \mu_B \frac{K_A - k'_B}{K_A} \right) e^{-K_A t} + \frac{K_B V}{\mathcal{A} k_B} \mu_B C^\circ_{As} e^{-(K_B + k'_B) t} \tag{22}$$

Enfin, l'intensité du courant est à chaque instant la somme des courants relatifs à A et B :

$$i = n_A F \mathcal{A} k_A C_{Ae} + n_B F \mathcal{A} k_B C_{Be}$$

$$i = F V C^\circ_{As} \left\{ \left[n_A + n_B (1 - \mu_B \frac{K_A - k'_B}{K_A}) \right] K_A e^{-K_A t} + \mu_B K_B n_B e^{-(K_B + k'_B) t} \right\} \tag{23a}$$

Dans le cas fortuit où $K_A = K_B + k'_B$, on obtiendrait, en posant :

$$\mu'_B = \frac{K_B}{k_B} \frac{V}{\mathcal{A}} \tag{21b}$$

$$i = F V K_A C^\circ_{As} \left[n_A + (1 - \mu'_B)\, n_B + \mu'_B\, n_B\, K_B\, t \right] e^{-K_A t} \qquad (23b)$$

L'intégration des équations (23 a ou b) conduit, dans le cas général ($E_1 < E_T < E_2$; fig. 1), à des expressions compliquées de la quantité d'électricité $Q = \int_0^t i\,dt$. Quelques remarques peuvent cependant être formulées :

- Par un calcul analogue à celui que nous avons proposé dans le premier Mémoire, on montre que, pour une expérience donnée, la courbure de $Q = f(i)$ est toujours de même signe, c'est-à-dire que cette courbe ne présente pas de point d'inflexion (exp. 4 ; fig. 3b). La tangente à la courbe est parallèle à la droite XY qui joint les points de coordonnées (i° , 0) et (0 , Q_f) pour la valeur unique du temps :

$$\tau = \frac{\ln \left[K_A / (K_B + k'_B) \right]}{K_A - (K_B + k'_B)} \qquad (24)$$

- La concentration maximale de la substance B en solution est précisément obtenue, d'après l'équation (20), pour la valeur précédente de τ . Nous reviendrons plus loin sur ce point.

Enfin, la quantité d'électricité Q_f consommée lorsque i s'annule est évidemment, toutes choses égales d'ailleurs, d'autant plus grande que E_T est plus proche de E_2 (exp. 4).

II-2 - *Réaction chimique d'ordre 1 en B. Cas particuliers et applications.*

Dans certains cas particuliers seulement, la fonction $Q = f(i)$ est représentée par une droite.

II-2 - 1 - L'évolution chimique de B est très rapide.

Nous traduirons le fait que la constante de vitesse k'_B est grande par l'hypothèse : $dC_{Bs}/dt = 0$; le produit B ne s'accumule pas en solution. Les équations (15) et (16) permettent alors d'obtenir :

$$C_{Bs} = \frac{K_A K_B V}{\mathcal{A} k_B k'_B} C^\circ_{As} e^{-K_A t} \qquad (25)$$

et

$$C_{Be} = \frac{K_A K_B V}{\mathcal{A} k_B \beta_B} C^\circ_{As} e^{-K_A t} \qquad (26)$$

Quel que soit E_T, la concentration C_{Bs} est d'autant plus faible que k'_B est plus grand, alors que la concentration C_{Be} ne dépend plus que de la réaction électrochimique.

Le courant i est alors donné par :

$$i = F V K_A C^\circ_{As} \left[n_A + n_B \frac{K_B}{\beta_B}\right] e^{-K_A t} = i^\circ e^{-K_A t} \qquad (27)$$

Par suite :

$$Q = (i^\circ - i)/K_A \quad \text{et} \quad Q_f = F V C^\circ_{As} \left[n_A + n_B \frac{K_B}{\beta_B}\right] \qquad (28)$$

La fonction $Q = f(i)$ est linéaire ; sa pente est $-1/K_A$ (exp. 7 ; fig. 6b). La quantité d'électricité consommée lorsque i s'annule varie entre $Q_{fA} = n_A F V C^\circ_{As}$ pour $E_T < E_1$ ($K_B = 0$), et $Q_{f(A+B)} = (n_A + n_B) F V C^\circ_{As}$ pour $E_2 < E_T < E_3$ ($K_B = \beta_B$).

II-2 - 2 - Le potentiel E_T correspond à la première vague. ($E_T < E_1$; fig. 1).

Le courant résulte exclusivement de l'électrolyse de A ($k_B = K_B = 0$) :

$$i_A = n_A F V K_A C^\circ_{As} e^{-K_A t} = i^\circ_A e^{-K_A t} \qquad (29)$$

$$Q_A = (i^\circ_A - i_A) / K_A \; ; \quad Q_{fA} = n_A F V C^\circ_{As} \qquad (30)$$

La pente de la droite $Q_A = f(i_A)$ permet de calculer la constante K_A de la réaction électrochimique.

La vitesse de formation de B étant ainsi déterminée, les équations (18 et 16) deviennent :

$$C_{Be} = \frac{K_A}{\beta_B} C^\circ_{As} e^{-K_A t} + C_{Bs} \qquad (31)$$

et

$$\frac{dC_{Bs}}{dt} = K_A C^\circ_{As} e^{-K_A t} - k'_B C_{Bs} \qquad (32)$$

soit ($K_A \neq k'_B$) :

$$C_{Bs} = \frac{K_A}{k'_B - K_A} C^\circ_{As} (e^{-K_A t} - e^{-k'_B t}) \qquad (33)$$

La valeur de t qui correspond à la concentration maximale de B en solution est maintenant :

$$\tau = \frac{\ln \left[K_A / k'_B\right]}{K_A - k'_B} \qquad (34)$$

d'où k'_B et $C_{Bs\ max} = \frac{K_A}{k'_B} C^\circ_{As} e^{-K_A \tau}$ (35)

La dérivée $d\tau / dK_A$ est toujours négative ; la dérivée $dC_{Bs\ max} / dK_A$ étant toujours positive, $dC_{Bs\ max} / d\tau$ est donc toujours négatif. Pour augmenter le rendement en B, il faudra travailler au potentiel E_T qui rend K_A maximum soit, puisque la valeur limite $K_A = \beta_A$ croît avec E_T (cf. 1er Mémoire), à un potentiel très légèrement inférieur à E_1. De même, on accroîtra β_A en augmentant la vitesse d'agitation (exp. 8 ; fig. 7).

II-2 - 3 - Le potentiel E_T correspond au palier de la seconde vague ($E_2 < E_T < E_3$).

La constante k_B est grande ; K_B a atteint sa valeur limite β_B ; à plus forte raison, $K_A = \beta_A$. D'après les équations (21 a et b) et (23 a et b), μ_B ou $\mu'_B = 0$ et :

$$i = F V C^\circ_{As} (n_A + n_B) K_A e^{-K_A t} = i^\circ e^{-K_A t} \quad (36)$$

La fonction $Q = (i^\circ - i)/K_A$ est encore représentée par une droite, de pente $-1/K_A$; de plus,

$$Q_f = Q_{f(A+B)} = F V C^\circ_{As} (n_A + n_B) \quad (37)$$

Rien n'échappe à *la réaction électrochimique*, qui *l'emporte sur toute autre réaction* (cf. exp. 7 ; fig. 6b, droite 5). Les concentrations C_{Bs} et même C_{Be} sont nulles (éqns 25 et 26) ; aucun produit G d'évolution chimique de B n'apparaît en solution.

II-3 - *Contrôles ampérométriques annexes.*

La concentration C_{Bs} de la substance B en solution peut toujours être suivie par microampérométrie annexe (cf. 1er Mémoire).

II-3 - 1 - Si l'on peut trouver un potentiel E^*_T pour lequel la substance B est seule électroactive ($E < E_\theta$; fig. 1) : $i^* = i^*_B = b\, C_{Bs}$ (exp. 8 - b et 9 - b).

II-3 - 2 - Dans d'autres cas, la seule réaction électrochimique possible pour B est $B \longrightarrow C$ ($E_1 < E^*_T < E_3$).

a) Si $E_T < E_1$, le courant i^* est, à chaque instant, la somme des courants i_A^* relatif à la substance A et i_B^* relatif à la substance B passée en solution :

$$i^* = i_A^* + i_B^* \quad \text{avec} \quad i_{B^\circ}^* = 0.$$

Il vient alors, compte tenu de ce que, en électrolyse, $i_A = i_A^\circ \, e^{-K_A t}$:

$$i_A^* = i_{A^\circ}^* \, e^{-K_A t} = i_{^\circ}^* \, \frac{i_A}{i_A^\circ} \tag{38}$$

d'où :

$$i_B^* = i^* - i_{^\circ}^* \cdot \frac{i_A}{i_A^\circ} = bC_{Bs} \tag{39}$$

L'expérience 5 fournit un exemple d'application de cette méthode de mesure de i_B^*. Le rapport i_B^*/i^* est d'autant plus petit que k'_B est plus grand. La mesure de i_B^* par différence (éqn 39) est alors moins précise que la mesure directe.

Quel que soit le mode d'obtention de i_B^*, si $E_T < E_1$, la courbe $i_B^*(t)$ passe par un maximum à l'instant τ défini par l'équation (34) ; la connaissance de τ permet d'accéder à la valeur de k'_B, puisque K_A est connu par ailleurs. Mais la constante k'_B peut être calculée de façon plus précise en égalant deux valeurs de i_B^* à deux instants t_1 et t_2. Compte tenu de l'équation (33), on a en effet :

$$e^{-K_A t_1} - e^{-k'_B t_1} = e^{-K_A t_2} - e^{-k'_B t_2} \tag{40}$$

Cette équation est résolue par approximations successives pour chaque valeur de K_A.

b) Le cas général ($E_1 < E_T < E_2$) ne présente qu'un intérêt théorique. La constante K_A étant inaccessible par électrolyse, il faut effectuer une mesure ampérométrique complémentaire. Les résultats de l'expérience 6 confirment les prévisions du § (II-1) : la concentration maximale de B en solution est obtenue à l'instant τ , lorsque la tangente à la courbe Q = f(i) est parallèle à la droite XY.

II-3 - 3 - Enfin, si la constante k'_B n'est pas trop grande, il est toujours possible d'accumuler, par électrolyse de A, une certaine quantité de B en solution. On arrête alors l'électrolyse. Si l'on sait trouver un potentiel E_T^* pour lequel le courant polarographique i_B^* est mesurable en fonction du

temps :

$$\frac{dC_{Bs}}{dt} = - k'_B C_{Bs} \text{ conduit à } \frac{di^*_B}{dt} = - k'_B i^*_B \qquad (41)$$

La fonction $\log_{10} i^*_B = g^*_B (t)$ est représentée par une droite, de pente $-k'_B/2,3$ (cf. exp. 10).

II-4 - *Réaction chimique d'ordre 2 en B. Etude des cas particuliers.*

II-4 - 1 - L'évolution chimique de B est très rapide (k'_B grand).

Comme précédemment, nous poserons $dC_{Bs}/dt = 0$. Les équations (15) et (16) conduisent à :

$$C_{Be} = \frac{k_A}{k_B} C_{Ae} - \frac{Vk'_B}{\mathcal{A}k_B} C^2_{Bs} \qquad (42)$$

$$C^2_{Bs} = \frac{K_B}{k'_B} \frac{k_A}{k_B} C_{Ae} - \frac{K_B}{k'_B} C_{Bs} \qquad (43)$$

et, par suite :

$$C_{Be} = \frac{k_A K_B}{k_B \beta_B} C_{Ae} + \frac{VK_B}{\mathcal{A}k_B} C_{Bs} \qquad (44)$$

Dans cette dernière expression, on peut négliger C_{Bs} : si la constante k'_B est très grande, B se décompose aussitôt formé. Alors :

$$i = n_A F \mathcal{A} k_A C_{Ae} + n_B F \mathcal{A} k_B C_{Be}$$

ou $$i = F V C^\circ_{As} K_A \left(n_A + n_B \frac{K_B}{\beta_B}\right) e^{-K_A t} \qquad (45)$$

Cette valeur est identique à celle trouvée au § II-2 - 1 ; les conclusions sont les mêmes, quel que soit l'ordre de la réaction chimique.

II-4 - 2 - Si le potentiel de travail correspond à la première vague.

($E_T < E_1$; $k_B = K_B = 0$), les valeurs de i et de Q sont indépendantes de k'_B (cf. II-2 - 2). D'après les équations (15) et (16),

$$\frac{dC_{Bs}}{dt} = K_A C^\circ_{As} e^{-K_A t} - k'_B C^2_{Bs} \qquad (46)$$

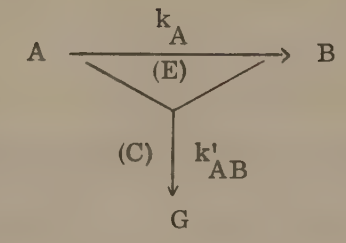
Cette équation ne paraît pas intégrable. Cependant, comme il est généralement possible de suivre la concentration C_{Bs} par polarographie annexe, on

pourra obtenir k'_B par la technique utilisée au § II-3 - 3. Compte tenu de $K_A = 0$; $\frac{dC_{Bs}}{dt} = - k'_B C^2_{Bs}$; la droite représentant $\frac{1}{i^*_B}$ en fonction du temps aura pour pente $k'_B C^\circ_{Bs} / i^{*\circ}_B$.

II-4 - 3 - Enfin, si le potentiel de travail correspond au palier de la seconde vague ($E_2 < E_T < E_3$), les propriétés des fonctions i et Q sont les mêmes qu'au § II-2 - 3. Même si la constante k'_B est grande, $K_B = \beta_B$ implique (éqn 45) que $n_f = n_A + n_B$.

III - Le composé de départ et le produit formé par électrolyse réagissent entre eux.

Type :



La substance A donne naissance par électrolyse à la substance B, entièrement dissoute et non électroactive à E_T ; ces deux composés réagissent l'un sur l'autre pour donner un produit G, également non électroactif à E_T (exp. 11 ; fig. 10).

III - 1 - *Equations générales.*

Les hypothèses habituelles $dN_A/dt = dN_{As}/dt$ et $dN_B/dt = dN_{Bs}/dt$ conduisent à :

$$V \frac{dC_{As}}{dt} = - \mathcal{A} k_A C_{Ae} - V k'_{AB} C_{As} C_{Bs} \qquad (47)$$

et $$V \frac{dC_{Bs}}{dt} = \mathcal{A} k_A C_{Ae} - V k'_{AB} C_{As} C_{Bs} \qquad (48)$$

En outre,

$$\frac{dC_{As}}{dt} = \beta_A (C_{Ae} - C_{As}) - k'_{AB} C_{As} C_{Bs} \qquad (49)$$

la constante k'_{AB} étant exprimée en $l.mole^{-1}.s^{-1}$.

Les équations (47 et 49) permettent d'obtenir :

$$C_{Ae} = \frac{K_A}{k_A} \frac{V}{\mathcal{A}} C_{As} \tag{50}$$

Par suite :

$$\frac{dC_{As}}{dt} = - K_A C_{As} - k'_{AB} C_{As} C_{Bs} \tag{51}$$

et :

$$\frac{dC_{Bs}}{dt} = K_A C_{As} - k'_{AB} C_{As} C_{Bs} \tag{52}$$

Nous retrouvons ainsi les équations classiques, posées par Geske et Bard[1] sans distinction des concentrations C_e et C_s. En les divisant membre à membre et en intégrant[1],[2], il vient :

$$C_{As} = C^\circ_{As} + C_{Bs} + \frac{2}{r} \ln (1 - rC_{Bs}) \tag{53}$$

avec $r = k'_{AB}/K_A$. (54)

Le courant provient uniquement de l'électrolyse de A en B :

$$i = i_A = n_A F \mathcal{A} k_A C_{Ae} = n_A F V K_A C_{As} \tag{55}$$

ou encore :

$$i_A = i^\circ_A \cdot \frac{C_{As}}{C^\circ_{As}} \tag{56}$$

En conséquence, $Q_A = \int_o^t i_A dt = \frac{i^\circ_A}{C^\circ_{As}} \int_o^t C_{As} dt$ (57)

soit, d'après l'équation (52) :

$$Q_A = \frac{i^\circ_A}{K_A C^\circ_{As}} \int_o^{C_{Bs}} \frac{dC_{Bs}}{1-rC_{Bs}} = - \frac{i^\circ_A}{r K_A C^\circ_{As}} \ln (1-rC_{Bs}) \tag{58}$$

Enfin, si l'on tient compte des équations (53 et 56) :

$$Q_A = \frac{i^\circ_A}{2K_A} \left(1 + \frac{C_{Bs} - C_{As}}{C^\circ_{As}}\right) = \frac{i^\circ_A - i_A}{2K_A} + \frac{i^\circ_A}{2K_A} \frac{C_{Bs}}{C^\circ_{As}} \tag{59}$$

III-2 - *Applications.*

III-2 - 1 - Il résulte des équations (52) et (53) que la dérivée $\frac{dC_{Bs}}{dt}$ est toujours positive[2]. La concentration C_{Bs} croît au cours du temps de 0

à C_{Bs}^{∞} (exp. 12 ; fig. 11, courbe 2) ; cette dernière valeur est donnée par :

$$1 + \frac{C_{Bs}^{\infty}}{C_{As}^{\circ}} + \frac{2}{rC_{As}^{\circ}} \ln \left(1 - rC_{As}^{\circ} \frac{C_{Bs}^{\infty}}{C_{As}^{\circ}}\right) = 0 \qquad (60)$$

Le rapport $C_{Bs}^{\infty}/C_{As}^{\circ}$ décroît de 1 à 0, lorsque le produit rC_{As}° croît de 0 à ∞ (tableau I).

III-2- 2 - A tout instant, $N_A + N_B + 2N_G = N_A^{\circ}$. Soit, si la substance G est entièrement soluble :

$$C_{As} + C_{Bs} + 2C_{Gs} = C_{As}^{\circ} \qquad (61)$$

Des équations (51), (52) et (61), il résulte encore[2] : $\frac{dC_{Gs}}{dt} > 0$.

La concentration C_{Gs} croît au cours du temps de 0 à $C_{Gs}^{\infty} = \frac{C_{As}^{\circ} - C_{Bs}^{\infty}}{2}$ (fig. 11, courbe 4). Le rapport $C_{Gs}^{\infty}/C_{As}^{\circ}$ croît de 0 à 0,5 lorsque le produit rC_{As}° croît de 0 à ∞ (tableau I).

III-2 - 3 - Forme des courbes $Q = f(i)$.

D'après les équations (59) et (53), la courbe $Q_A = f(i_A)$ n'est généralement pas une droite.

Soit $tg\alpha$ la pente de la tangente en un point quelconque de cette courbe :

$$tg\alpha = \frac{dQ_A}{di_A} = i_A \frac{dt}{di_A} \qquad (62)$$

ou, d'après (56) et (51) : $$tg\alpha = -\frac{1}{K_A + k'_{AB} C_{Bs}} \qquad (63)$$

Pour $Q_A = 0$, $C_{Bs} = 0$ et $tg\alpha^{\circ} = -1/K_A$ (A l'instant initial, la réaction est purement électrochimique : la droite $Q_A = f(i_A)$ a pour pente $-1/K_A$). Puis, la concentration C_{Bs} augmentant, il en est de même pour $tg\alpha$. La courbe $Q_A = f(i_A)$ présente donc toujours sa concavité tournée vers l'origine des axes (exp. 13 ; fig. 12).

Le nombre n_{fA} de faradays consommés par mole de A, lorsque i_A s'annule, est donné par :

$$n_{fA} = \frac{Q_{fA}}{FN_A^{\circ}} = \frac{n_A}{2} \left(1 + \frac{C_{Bs}^{\infty}}{C_{As}^{\circ}}\right) \qquad (64)$$

Par suite : $n_A/2 \leqslant n_{fA} \leqslant n_A$. Les cas limites correspondent à :

a — $k'_{AB} = 0$; la réaction est purement électrochimique :

$$C^{\infty}_{Bs} = C^{\circ}_{As} \; ; \; C^{\infty}_{Gs} = 0 \; ; \; Q_A = \frac{i^{\circ}_A - i_A}{K_A} \; ; \; Q_{fA} = n_A F N^{\circ}_A \qquad (65)$$

b — k'_{AB} est très grand. C_{Bs} est voisin de 0 à tout instant.

Nous poserons donc $\frac{dC_{Bs}}{dt} = 0$.

Les équations (48) et (47) deviennent respectivement :

$$V k'_{AB} C_{As} C_{Bs} = \mathcal{A} k_A C_{Ae} \qquad (66)$$

$$\text{et} \quad \frac{dC_{As}}{dt} = -2 \frac{\mathcal{A}}{V} k_A C_{Ae} \qquad (67)$$

Compte tenu de l'équation (50), il vient :

$$C_{As} = C^{\circ}_{As} e^{-2K_A t} \; ; \; C_{Ae} = \frac{K_A}{k_A} \frac{V}{\mathcal{A}} C^{\circ}_{As} e^{-2K_A t} \qquad (68)$$

Le courant d'électrolyse est alors donné par :

$$i_A = n_A F V K_A C^{\circ}_{As} e^{-2K_A t} = i^{\circ}_A e^{-2K_A t} \qquad (69)$$

$$\text{et} \quad Q_A = \frac{i^{\circ}_A - i_A}{2K_A} \; ; \; Q_{fA} = \frac{n_A}{2} F N^{\circ}_A \qquad (70)$$

La droite $Q_A = f(i_A)$ a pour pente $-1/2K_A$; $C^{\infty}_{Bs} = 0$ et $C^{\infty}_{Gs} = \frac{C^{\circ}_{As}}{2}$.

III-2 - 4 - Electrolyse préparative.

Pour obtenir B avec le meilleur rendement, malgré la réaction de condensation, il faut rendre le produit rC°_{As} aussi petit que possible, soit : réaction électrochimique rapide (K_A grand), solution peu concentrée et refroidie (k'_{AB} petit).

Les conditions inverses favorisent *a priori* la formation du produit de condensation G. Cependant, ce dernier peut être obtenu pur en toutes circonstances : les équations (59) et (56) montrent, en effet, que $C_{Bs} = C_{As}$ lorsque $Q = i^{\circ}_A/2K_A = n_A F N^{\circ}_A/2$. Si on coupe le courant à cet instant, les substances A et B, qui réagissent mole à mole depuis le début, disparaîtront l'une et l'autre en totalité (exp. 14). Le seul

problème est alors de gagner du temps : à cet effet, nous pourrons choisir des conditions de travail qui rendent K_A maximum.

III-3 - *Mesure de* k'_{AB}.

III-3 - 1 - Lorsque $Q_A = i^\circ_A/2K_A$, la valeur commune des concentrations C_{As} et C_{Bs} (que nous noterons $C_{1/2}$) est donnée par l'équation (53) :

$$C^\circ_{As} = -\frac{2}{r} \ln (1 - rC_{1/2}) \tag{71}$$

On en déduit :

$$\frac{C_{1/2}}{C^\circ_{As}} = \frac{1 - e^{-\frac{rC^\circ_{As}}{2}}}{rC^\circ_{As}} \tag{72}$$

Le rapport $C_{1/2}/C^\circ_{As}$ décroît de 0,5 à 0 lorsque le produit rC°_{As} décroît de 0 à ∞ (tableau I).

Comme on sait calculer *a priori* : $Q_{1/2} = i^\circ_A/2K_A = n_A F N^\circ_A/2$, on peut mesurer (fig. 12), à partir de la courbe $Q_A = f(i_A)$, le rapport $i_{1/2}/i^\circ_A = C_{1/2}/C^\circ_{As}$, d'après (56). Il suffit de reporter cette valeur dans le tableau I pour déterminer rC°_{As}. Nous en déduisons r, puis k'_{AB}, puisque $K_A = i^\circ_A/n_A F N^\circ_A$ est connu (exp. 13).

A la valeur de rC°_{As} ainsi trouvée correspond (éqn 64) une valeur théorique de n_{fA} (tableau I), qui doit être conforme à la valeur expérimentale.

III-3 - 2 - Par ailleurs, il est possible, pour mesurer k'_{AB}, d'arrêter l'électrolyse sur nappe, à l'instant $t_{1/2}$, lorsque $Q_A = Q_{1/2}$, et de suivre ensuite, par ampérométrie sur goutte, la variation de C_{As} (ou de C_{Bs}) en fonction du temps. A partir de l'instant $t_{1/2}$, $K_A = 0$ et les équations (51) et (52) s'écrivent :

$$\frac{dC_{As}}{dt} = \frac{dC_{Bs}}{dt} = -k'_{AB}C^2_{As} = -k'_{AB}C^2_{Bs} \tag{73}$$

soit :
$$\frac{1}{C_{As}} - \frac{1}{C_{1/2}} = k'_{AB}(t - t_{1/2}) = \frac{1}{C_{Bs}} - \frac{1}{C_{1/2}} \tag{74}$$

Les courants polarographiques $i^*_A = aC_{As}$ (ou $i^*_B = bC_{Bs}$) sont proportionnels au concentrations correspondantes, d'où :

$$\frac{1}{i^{*}_{A}} - \frac{1}{a C_{1/2}} = \frac{k'_{AB}}{a} (t - t_{1/2}) \qquad (75)$$

$$\frac{1}{i^{*}_{B}} - \frac{1}{b C_{1/2}} = \frac{k'_{AB}}{b} (t - t_{1/2}) \qquad (76)$$

La mesure de la pente de la droite $\frac{1}{i^{*}_{A}}$ (ou $\frac{1}{i^{*}_{B}}$) permet de déterminer k'_{AB} (exp. 15). En effet :

$$a = \frac{i^{*}_{A}}{C_{As}} = \frac{i^{*}_{A_{1/2}}}{C_{1/2}} \; ; \; b = \frac{i^{*}_{B}}{C_{Bs}} = \frac{i^{*}_{B_{1/2}}}{C_{1/2}} \qquad (77)$$

Dans ces expressions, la valeur de $C_{1/2}$ résulte de la mesure du courant d'électrolyse : $C_{1/2} = i_{1/2} \cdot (C^{\circ}_{As} / i^{\circ}_{A})$.

N.B. - Lorsque les composés A et B sont stables, la méthode b peut être appliquée en mélangeant directement des concentrations égales de A et B ($C_{1/2} = C^{\circ}$). Mais, si la manipulation de B est délicate (ce qui est le cas pour certaines phénylhydroxylamines, très oxydables), il est évidemment avantageux d'engendrer ce composé au sein même de la solution.

- La méthode a) se suffit à elle-même. Aucune mesure n'est nécessaire avant la fin de l'expérience, la courbe Q = f(i) enregistrée contenant tous les renseignements indispensables. La comparaison des valeurs de k'_{AB} à 20°C, obtenues dans les trois expériences 13 (a, b et c), montre que les résultats sont reproductibles à 3% près.

III - 4 - *Remarques.*

III-4 - 1 - Si le composé B est électroactif à E_T ($B \xrightarrow[(E)]{} C$), la relation (48) devient :

$$V \frac{dC_{Bs}}{dt} = \mathcal{A} k_A C_{Ae} - \mathcal{A} k_B C_{Be} - V k'_{AB} C_{As} C_{Bs} \qquad (78)$$

$$\text{avec } \frac{dC_{Bs}}{dt} = \beta_B (C_{Be} - C_{Bs}) - k'_{AB} C_{As} C_{Bs} \qquad (79)$$

a — Si le potentiel d'électrolyse E_T est choisi sur la partie montante de la vague B ⟶ C, les relations donnant les concentrations C_{Ae} et C_{Be} sont complexes ; il en est par conséquent de même pour la fonction donnant l'intensité du courant, puisque : $i = n_A F \mathcal{A} k_A C_{Ae} + n_B F \mathcal{A} k_B C_{Be}$. La fonction Q = f(i) n'est donc plus simple.

b — Si le potentiel E_T correspond au palier de la vague B ⟶ C, C_{Bs} reste voisin de 0 et nous pouvons écrire : $dC_{Bs}/dt = 0$. Des équations (78) et (79), il résulte :

$$C_{Be} = \frac{VK_B}{\mathcal{A}k_B} \; C_{Bs} + \frac{VK_AK_B}{\mathcal{A}k_B\beta_B} \; C_{As} \qquad (80)$$

avec $K_B \neq \beta_B$. Compte tenu de $C_{Bs} \neq 0$, le premier terme de l'équation (80) est négligeable ; de plus (éqn 51) $C_{As} = C^\circ_{As}\, e^{-K_A t}$. Par suite :

$$C_{Be} = \frac{VK_A}{\mathcal{A}k_B} \; C^\circ_{As} \; e^{-K_A t} \qquad (81)$$

$$i = (n_A + n_B)\, F\, V\, K_A C^\circ_{As}\, e^{-K_A t} = i^\circ\, e^{-K_A t} \qquad (82)$$

et $Q = \dfrac{i^\circ - i}{K_A}$ est représentée par une droite de pente $-1/K_A$; de plus,

$Q_f = Q_{f(A+B)} = (n_A + n_B)\, F\, N^\circ_A$.

Les conclusions sont les mêmes que précédemment : rien n'échappe à *la réaction électrochimique*, qui *l'emporte sur toute autre réaction*.

III-4 - 2 - Si le composé G est électroactif à E_T, nous sommes en présence d'un mécanisme ECE. Les fonctions i(t) et Q(i) sont *a priori* complexes. Les méthodes coulométrique et microampérométrique (montage annexe) sont complémentaires. La première enregistre l'ensemble des réactions d'électrolyse ; la seconde, sauf réaction A + B ⟶ G extrêmement rapide, peut mesurer de façon spécifique la concentration actuelle de l'une des substances en solution. Nous publierons prochainement un exemple d'application de ces méthodes à un cas particulier.

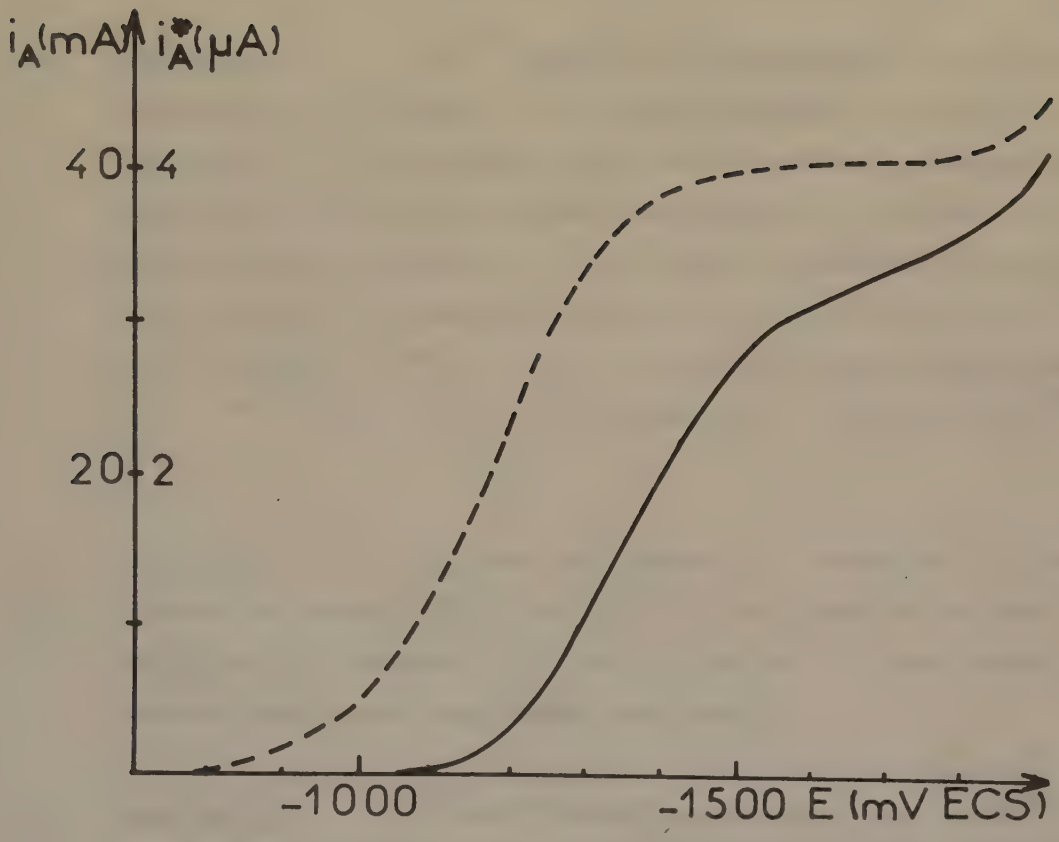


Fig. 2 - Courbe voltampérométrique de l'ion bromoacétate dans les conditions de l'expérience 3 : —— sur nappe ; ---- sur goutte. On note (cf. 1er Mémoire) le décalage très important entre les $E_{1/2}$ correspondants.

PARTIE EXPERIMENTALE

L'appareillage utilisé a été décrit dans le premier Mémoire.

Expérience 1 - 2.10^{-4} mole de phénylhydroxylamine, dans 120 cm^3 du mélange H_2SO_4 N + éthanol (1/1) ; vitesse d'agitation : 85 t/min. A la température de 58°C, l'hydroxylamine subit la transposition de Gattermann en p-aminophénol, tandis qu'au potentiel d'électrolyse E_T = - 900 mV ECS, la réduction conduit à l'aniline (n = 2F par mole). La pente de la droite Q = f(i), égale à $-1/(K_A + k'_A)$, permet d'obtenir $K_A + k'_A$ = 10,45 (± 0,06) $10^{-4} s^{-1}$. A partir de $Q_{fA} = n F N^\circ_A = i^\circ / K_A$, on calcule la constante électrochimique K_A = 5,98 (± 0,02) $10^{-4} s^{-1}$. D'où finalement k'_A = 4,47 (± 0,08) $10^{-4} s^{-1}$, à 58°C.

Expérience 2 - La solution est identique à la précédente. La goutte de mercure est portée à E^*_T = - 800 mV ECS. De la pente de la droite $\log_{10} i^*_A = g^*_A(t)$, on déduit k'_A = 4,40 (± 0,06) $10^{-4} s^{-1}$. Cette valeur est en excellent accord avec celle obtenue plus haut.

Expérience 3 - 10^{-4} mole d'acide bromoacétique, dans 120 cm^3 du mélange NH_4Br M + NH_3, H_2O M ; température 20°C ; agitation 90 t/min. Les courbes voltampérométriques, sur goutte et sur nappe, sont représentées figure 2.

Pour un potentiel d'électrolyse E_T = - 1 400 mV ECS, la fonction Q = f(i) est représentée par une droite ; le bilan coulométrique global (Q_f = 17,7 C) correspondrait à n_f = 1,83 F par mole si le produit de départ était stable. Pour E_T = - 1 300 mV ECS, Q = f(i) est encore linéaire et n_f = 1,73 F par mole. La linéarité de la fonction Q(i) indique que le produit de départ A disparaît selon une cinétique d'ordre 1 en A.

Nous avons contrôlé par microampérométrie séparée (E^*_T = - 1 550 mV ECS) que l'ion bromoacétate évolue chimiquement ; l'hydrolyse de ce composé, en milieu basique, a d'ailleurs été signalée[3]. La pente de la droite $\log_{10} i^*_A = g^*_A(t)$ fournit k'_A = 1,10 (± 0,02) $10^{-4} s^{-1}$. Des mesures effectuées à E_T = - 1 400 mV ECS, on déduit $K_A + k'_A$ = 14,07 (± 0,10)

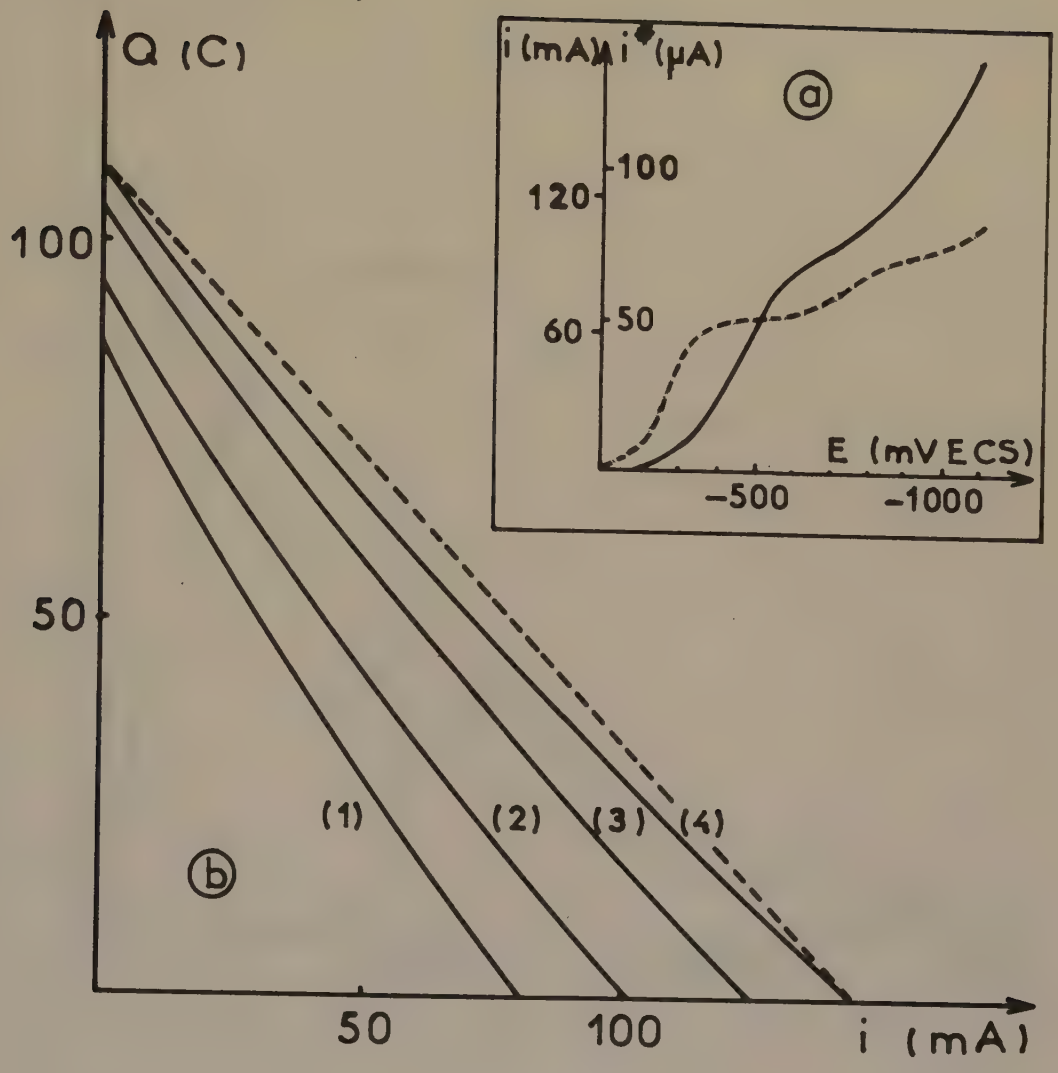


Fig. 3 - a - Courbes voltampérométriques du nitrobenzène, dans les conditions de l'expérience (4) : —— sur nappe ; ---- sur goutte.
- b - Courbes expérimentales Q = f(i) : (1) E_T = - 750 mV ECS ; n_f = 4,55. (2) E_T = - 800 ; n_f = 4,90. (3) E_T = - 850 ; n_f = 5,40. (4) E_T = - 900 ; n_f = 5,60.

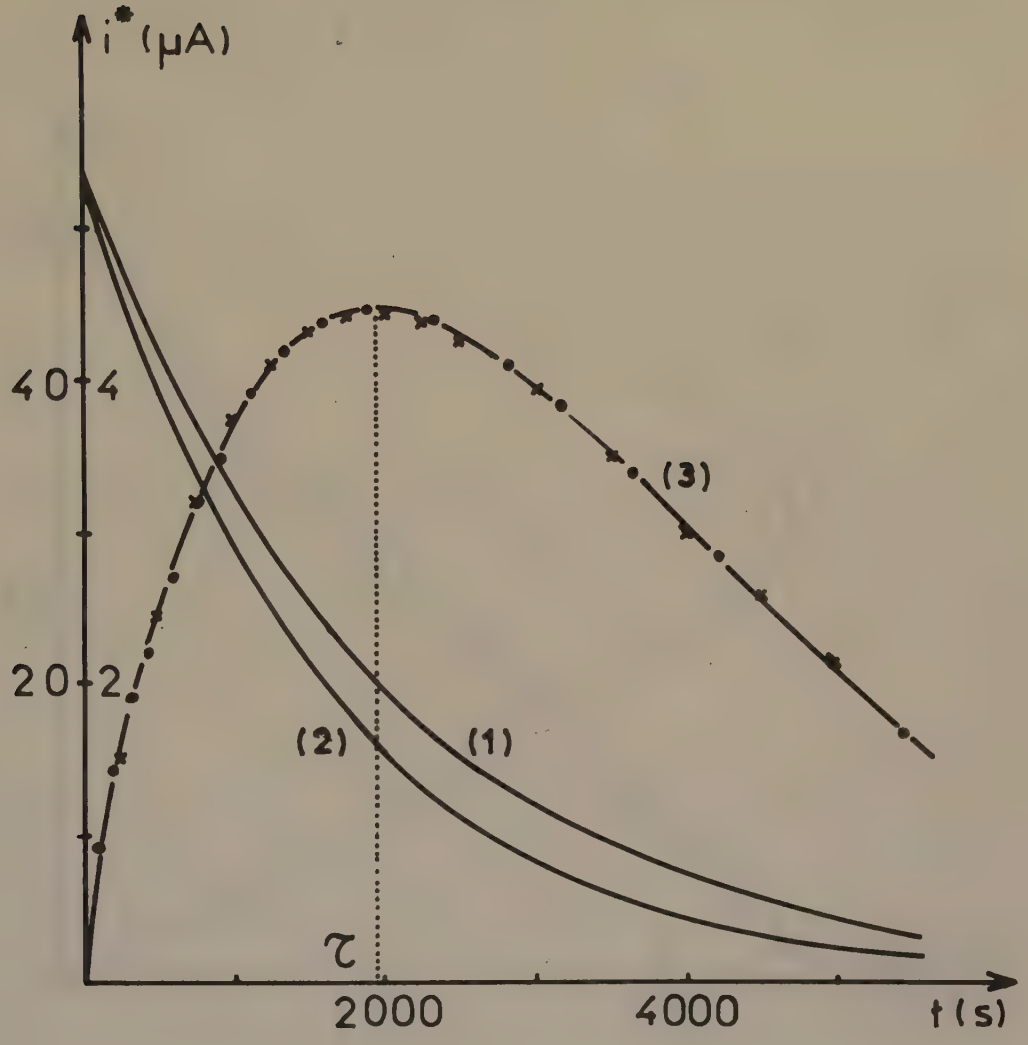


Fig. 4 - Contrôle microampérométrique de B. (1) Courbe enregistrée $i^* = f^*(t)$. (2) produit calculé $i^*_\circ \cdot \frac{i_A}{i^\circ_A}$. (3) courbe calculée $i^*_B = f^*_B(t)$._._.. Les points x sont alors obtenus, pour vérification, selon la méthode de calcul relative à la figure 8.

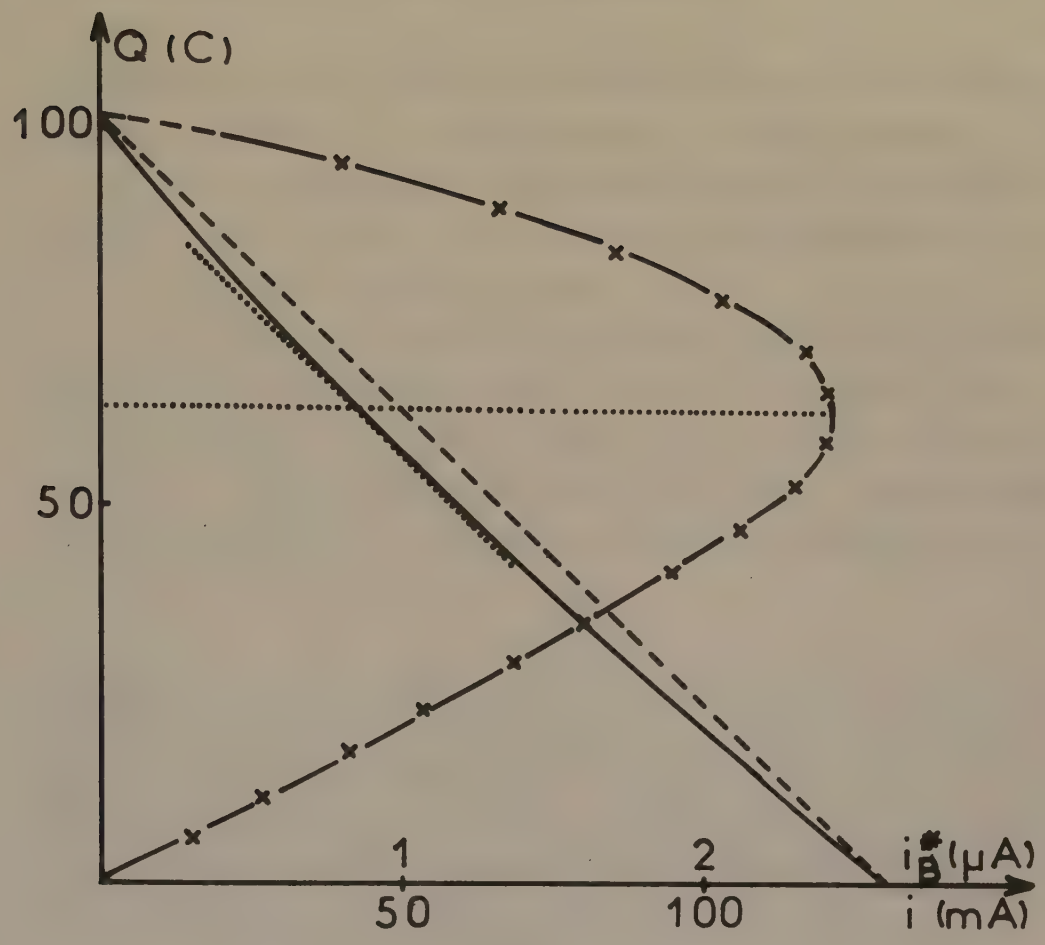


Fig. 5 - Cas général. — Q = f(i) enregistrée ; x — x — x variation concomitante de i_B^*.

$10^{-4} s^{-1}$. D'où $K_A = 12,97\ (\pm 0,12)\ 10^{-4} s^{-1}$ et $n_{fA} = 1,99\ (\pm 0,03)$ F par mole ($i° = 24,9\ (\pm 0,1)$ mA).

Ce résultat est en désaccord avec les conclusions de Meites[4], qui attribue les déficits coulométriques à une réaction chimique au niveau du radical anion $^{\bullet}CH_2CO_2^-$ formé intermédiairement.

Expérience 4 - 2.10^{-4} mole de nitrobenzène, dans 120 cm^3 du mélange H_2SO_4 N + éthanol (1/1) ; température 58°C ; vitesse d'agitation 85 t/mn. A cette température et dans le milieu considéré, la phénylhydroxylamine intermédiairement formée se transpose en p-aminophénol (cf. exp. 1 et 2), selon une réaction d'ordre 1.

Les différents potentiels E_T sont choisis sur la partie "exponentielle" de la deuxième vague sur nappe (fig. 3a). Les courbes $Q = f(i)$ présentent toujours leur convexité tournée vers l'origine des axes (fig. 3b). Toutes choses égales d'ailleurs, la quantité d'électricité Q_f croît avec $|E_T|$, de même que le nombre n_f de faradays finalement consommés par mole de nitrobenzène en réaction ($n_f = Q_f / FN°_A$).

Expérience 5 - La solution est celle de l'expérience 4, mais la vitesse d'agitation est de 90 t/min ; le potentiel E_T (- 400 mV ECS) imposé à la nappe correspond à la première vague. Le potentiel $E^*_T = -800$ mV ECS imposé à la goutte correspond à la partie "exponentielle" de la seconde vague polarographique (fig. 3a ; réduction en aniline de l'hydroxylamine).

a) La pente de la droite $Q_A = f(i_A)$ fournit la valeur de $K_A = 6,45\ (\pm 0,03)\ 10^{-4} s^{-1}$.

b) On enregistre $i^* = f^*(t)$ (fig. 4); on calcule en fonction du temps le produit $i^{*}_{\circ} \cdot \frac{i_A}{i°_A}$; l'application de l'équation (39) permet de calculer $i^*_B = f^*_B(t)$. A partir de la valeur (34) de τ ou de l'équation (40), il vient alors $k'_B = 4,30\ (\pm 0,10)\ 10^{-4} s^{-1}$. Cette valeur est en excellent accord avec celle que l'on obtient en partant de la phénylhydroxylamine elle-même (exp. 1 et 2).

Expérience 6 - Mêmes conditions que dans l'expérience 5 .

Pour $E_T = -800$ mV ECS, correspondant (fig. 3a) à la partie "exponentielle" de la deuxième vague sur nappe, on mesure :

- Q et i en fonction du temps. D'où la courbe $Q = f(i)$.
- à $E^*_{T1} = -350$ mV (1ère vague polarographique), l'intensité i^*_{A1}.

- à E^*_{T2} = - 800 mV, l'intensité i^*.

D'après les calculs du premier Mémoire,

$$i^*_B = i^* - \frac{i^{*_o}}{i^{*_o}_{A1}} i^*_{A1}$$

Ce courant est bien maximum à l'instant τ (fig. 5).

Expérience 7 - 2.10^{-4} mole de nitro-2 thiophène, dans 120 cm^3 du mélange H_2SO_4 N + éthanol (1/1) ; température 15°C ; vitesse d'agitation 75 t/min.

- Quel que soit E_T, étant donné la très grande instabilité de l'hydroxylamine transitoirement formée, la courbe Q = f(i) est linéaire (fig. 6b). Cette instabilité de l'hydroxylamine n'est pas surprenante car il en est de même pour l'amine correspondante[5].

- Un contrôle polarographique annexe, effectué selon la technique exposée en II-3 - 2, montre que $i^*_B = 0$ tout au long de l'électrolyse.

Expériences 8 - 2.10^{-4} mole de nitro-2 azobenzène, dans 120 cm^3 du mélange ($NH_4CH_3CO_2$ 2M + NH_3,H_2O 2M) + éthanol (35/85) ; température 11°C. Dans ces conditions, le premier stade de réduction du produit de départ est le nitro-2 hydrazobenzène ; après élimination d'une molécule d'eau et cyclisation, l'évolution chimique de cet intermédiaire aboutit au phényl-2 benzotriazole N-oxyde[6].

a) Le potentiel E_T est choisi de telle sorte que le nitro-2 azobenzène soit seul réductible. En faisant varier E_T ou la vitesse d'agitation, on obtient différentes valeurs de K_A.

(1) E_T = - 500 mV ECS ; agitation 85 t/min ; K_A = 3,58 (± 0,07)$10^{-4}s^{-1}$.
(2) E_T = - 550 mV ECS ; " 85 t/min ; " = 4,87 (± 0,06)$10^{-4}s^{-1}$.
(3) E_T = - 550 mV ECS ; " 100 t/min ; " = 6,71 (± 0,06)$10^{-4}s^{-1}$.

b) On enregistre simultanément (fig. 7) la variation avec le temps du courant polarographique i^*_B, proportionnel à C_{Bs}. (E^*_T = - 100 mV ECS ; le nitro-2 hydrazobenzène s'oxyde en azo correspondant). Les courbes (1), (2) et (3) correspondent aux conditions du § a. Conformément à la théorie, $d\tau/dK_A$ est < 0 et $dC_{Bs\ max}/dK_A$ est > 0. Des valeurs de K_A et τ, on déduit k'_B = (1) : 18,52 (± 0,08) $10^{-4}s^{-1}$; (2) : 18,48 (± 0,08) $10^{-4}s^{-1}$; (3) : 18,51 (± 0,08) $10^{-4}s^{-1}$.

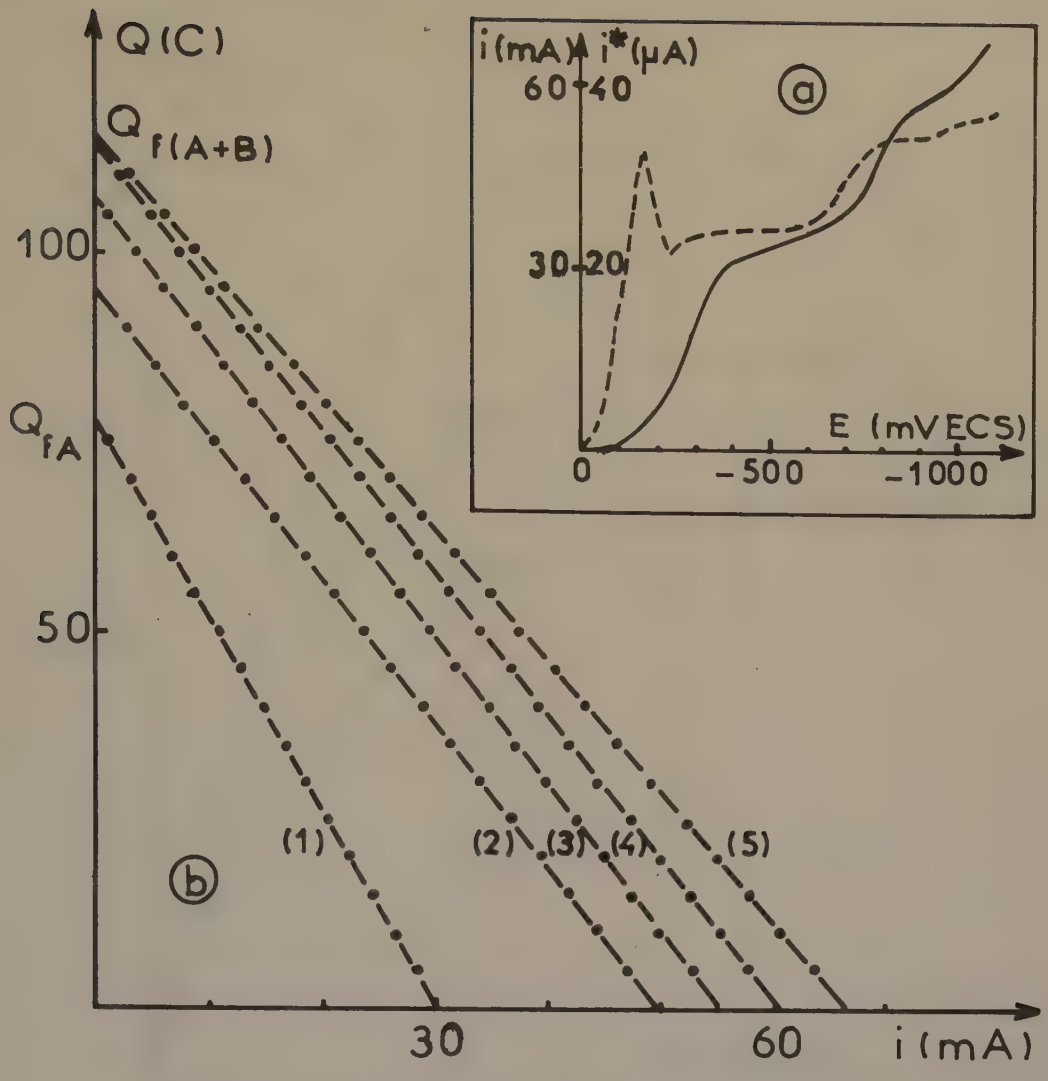


Fig. 6 - a - Courbes voltampérométriques du nitro-2 thiophène, dans les conditions de l'expérience (7) : —— sur nappe ; ---- sur goutte.

- b - Droites Q = f(i) : (1) E_T = - 500 mV ECS ; n_f = 4,00. (2) E_T = - 750 ; n_f = 4,90. (3) E_T = - 800 ; n_f = 5,50. (4) E_T = - 850 ; n_f = 5,90. (5) E_T = - 900 ; n_f = 6,00.

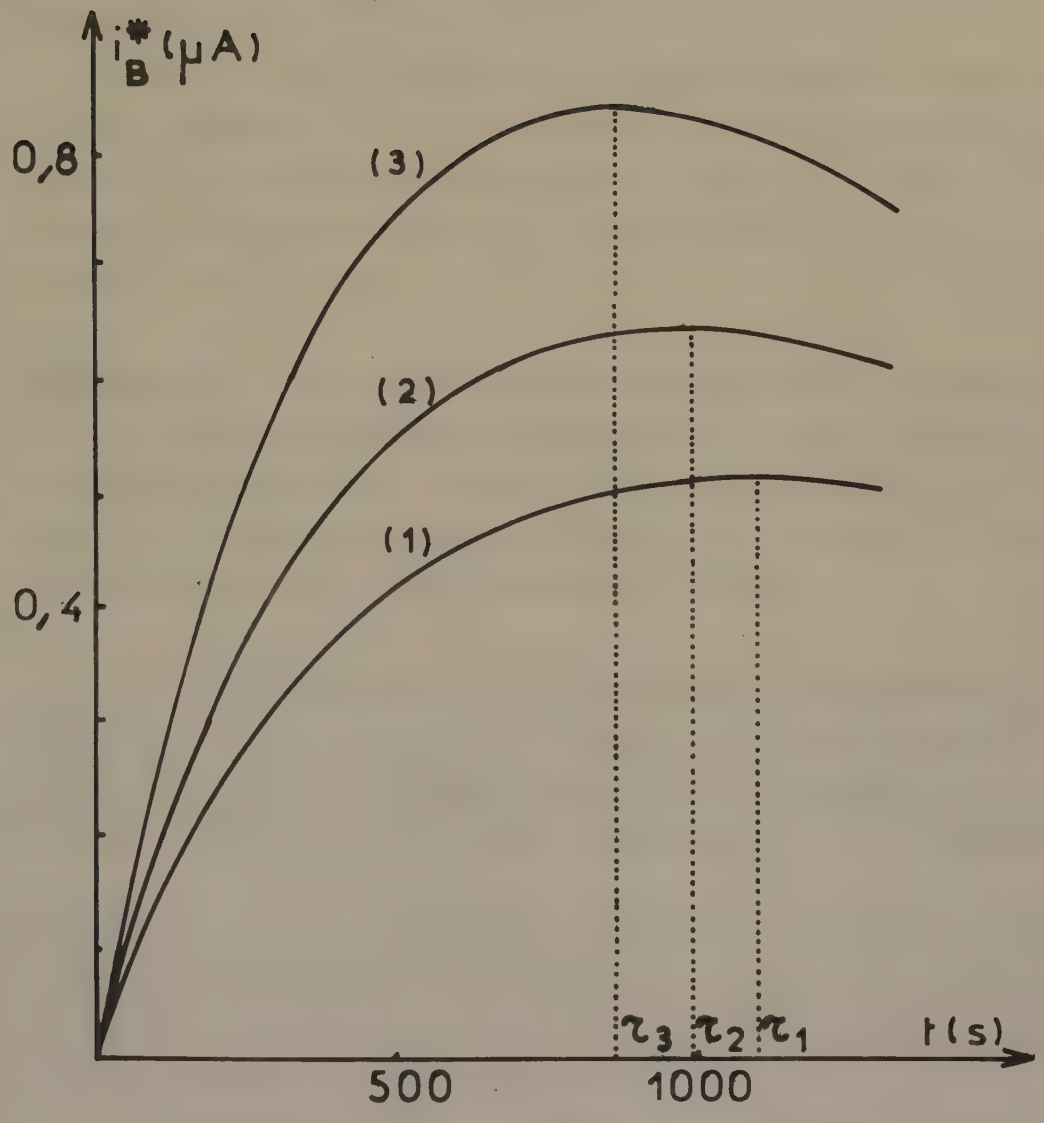


Fig. 7 - Nitro-2 azobenzène. Réduction sur la première vague à des potentiels E_T ou des vitesses d'agitation variables ; microampérométrie simultanée.

Expérience 9 - La solution est la même que pour l'expérience 8, mais les conditions expérimentales sont différentes : température 1°C ; agitation 85 t/min ; E_T = - 625 mV ECS.

a) La pente de la droite $Q_A = f(i_A)$ fournit la valeur de K_A = $4,25\ (\pm\ 0,03)10^{-4}s^{-1}$.

b) Le courant i_B^* relatif au nitro-2 hydrazobenzène en solution est mesuré au potentiel E_T^* = - 125 mV ECS (fig. 8). En égalant les deux valeurs de i_B^* qui correspondent aux instants t_1 = 500 s et t_2 = 4330 s, l'équation (40) permet de calculer k'_B = $7,50\ (\pm\ 0,03)\ 10^{-4}s^{-1}$ (à 1°C, au lieu de $18,5\ 10^{-4}s^{-1}$ à 11°C).

Expérience 10 - Les conditions expérimentales sont celles de l'expérience 9. On arrête l'électrolyse sur nappe après t_1 = 1300 s. L'intensité i_B^* est enregistrée en fonction du temps (fig. 9). La droite $\log_{10} i_B^* = g_B^*(t)$ pour $t > t_1$, a pour pente : $-k'_B/2,3$. D'où k'_B = $7,52\ (\pm\ 0,04)\ 10^{-4}s^{-1}$, en excellent accord avec la valeur précédemment trouvée.

Dans les expériences 11 à 15, les conditions expérimentales, sauf indication contraire, sont les suivantes : $1,5.10^{-4}$ mole de nitrosobenzène dans 100 cm^3 du mélange (HCH_3CO_2 M + $NH_4CH_3CO_2$ M)+ éthanol (1/1) ; vitesse d'agitation 85 t/mn ; température 20°C ; E_T = - 300 mV ECS.

Expérience 11 - Le nitrosobenzène (A) est réduit en phénylhydroxylamine (B). Les deux substances réagissent mole à mole pour donner l'azoxybenzène (G). La vitesse de la réaction de condensation est proportionnelle à la concentration de chacun des réactifs[7].

Nous avons reporté sur la figure 10 les courbes polarographiques sur goutte de mercure, avant l'électrolyse sur nappe et à la fin de l'électrolyse.

Expériences 12 - Dans trois expériences consécutives, nous avons enregistré, grâce à un système annexe de mesure :

1 - à E_{T1}^* = - 300 mV ECS, le courant $i_A^* = f_A^*(t)$ $\quad (i_A^* = aC_{As})$.

2 - à E_{T2}^* = + 125 mV ECS, le courant $i_B^* = f_B^*(t)$ $\quad (i_B^* = bC_{Bs})$.

3 - à E_{T3}^* = - 800 mV ECS, le courant $i^* = f^*(t)$.

Le courant $i_G^* = g\ C_{Gs}$ est déduit de $i_G^* = i^* - i_A^*$.

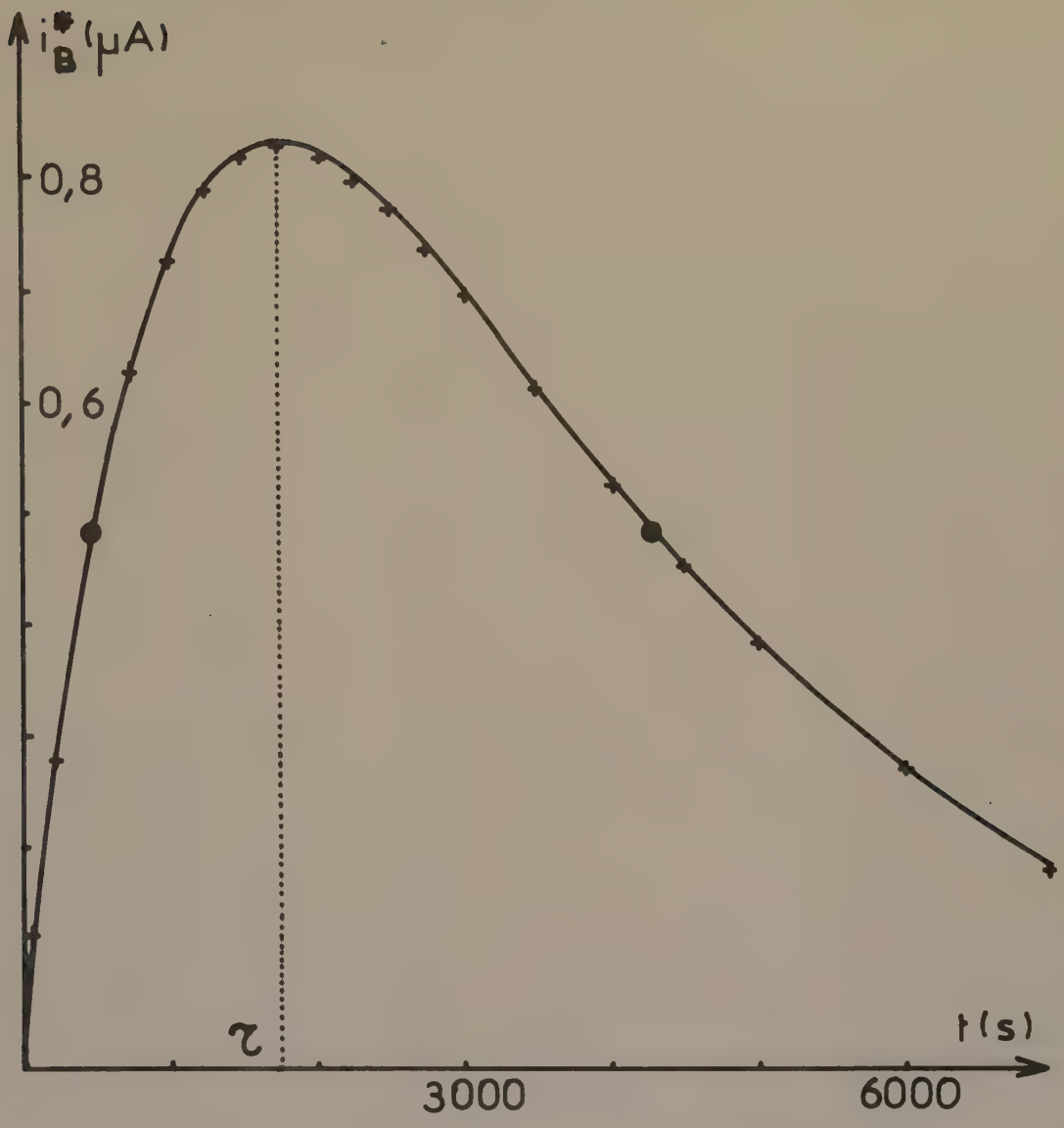


Fig. 8 - Courbe $i_B^* = f_B^*(t)$ enregistrée ; ● points expérimentaux utilisés pour le calcul de k'_B ; + points calculés à partir de cette valeur (le coefficient b étant obtenu à partir de $i_{B\ max}^*$ et de l'équation (35), on calcule $i_B^* = bC_{Bs}$ d'après l'équation (33)).

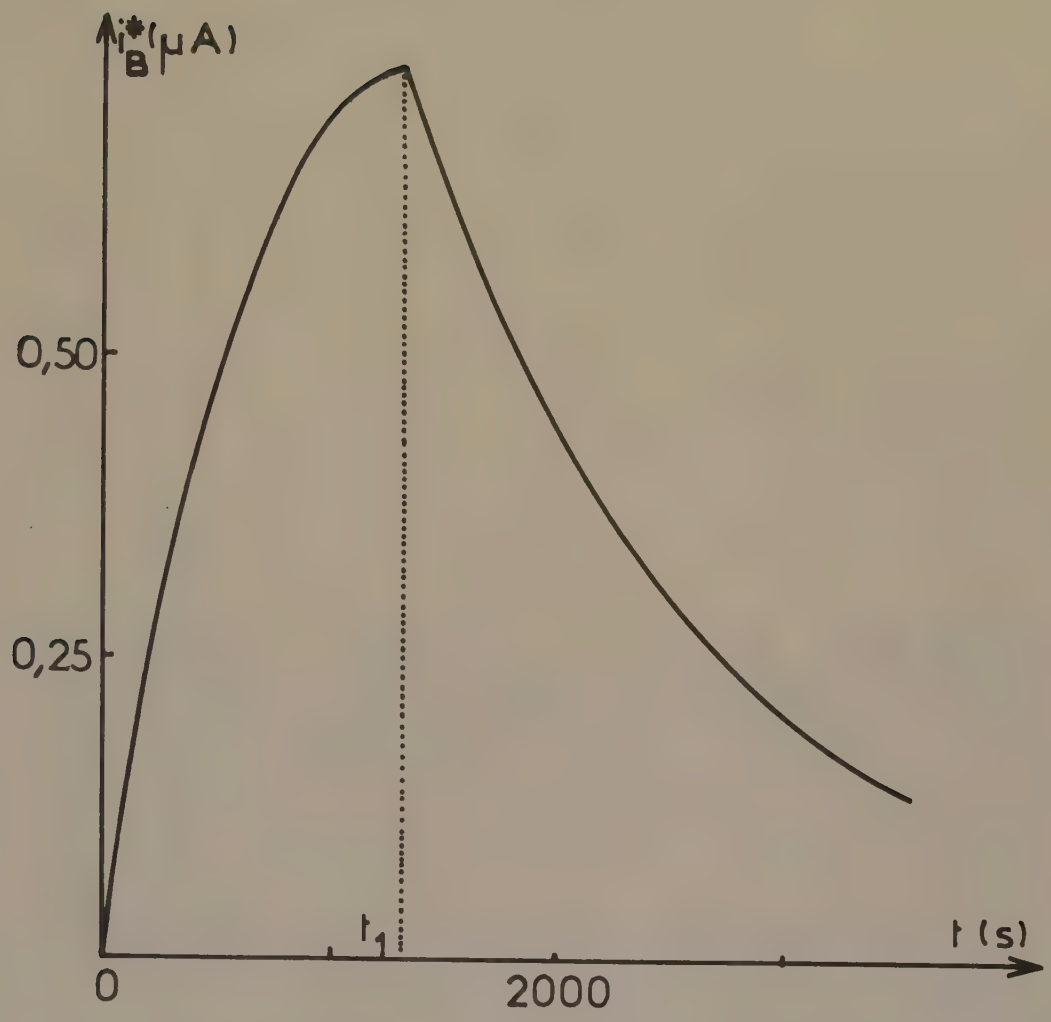


Fig. 9 - Variation de i_B^* en fonction du temps (courbe enregistrée).

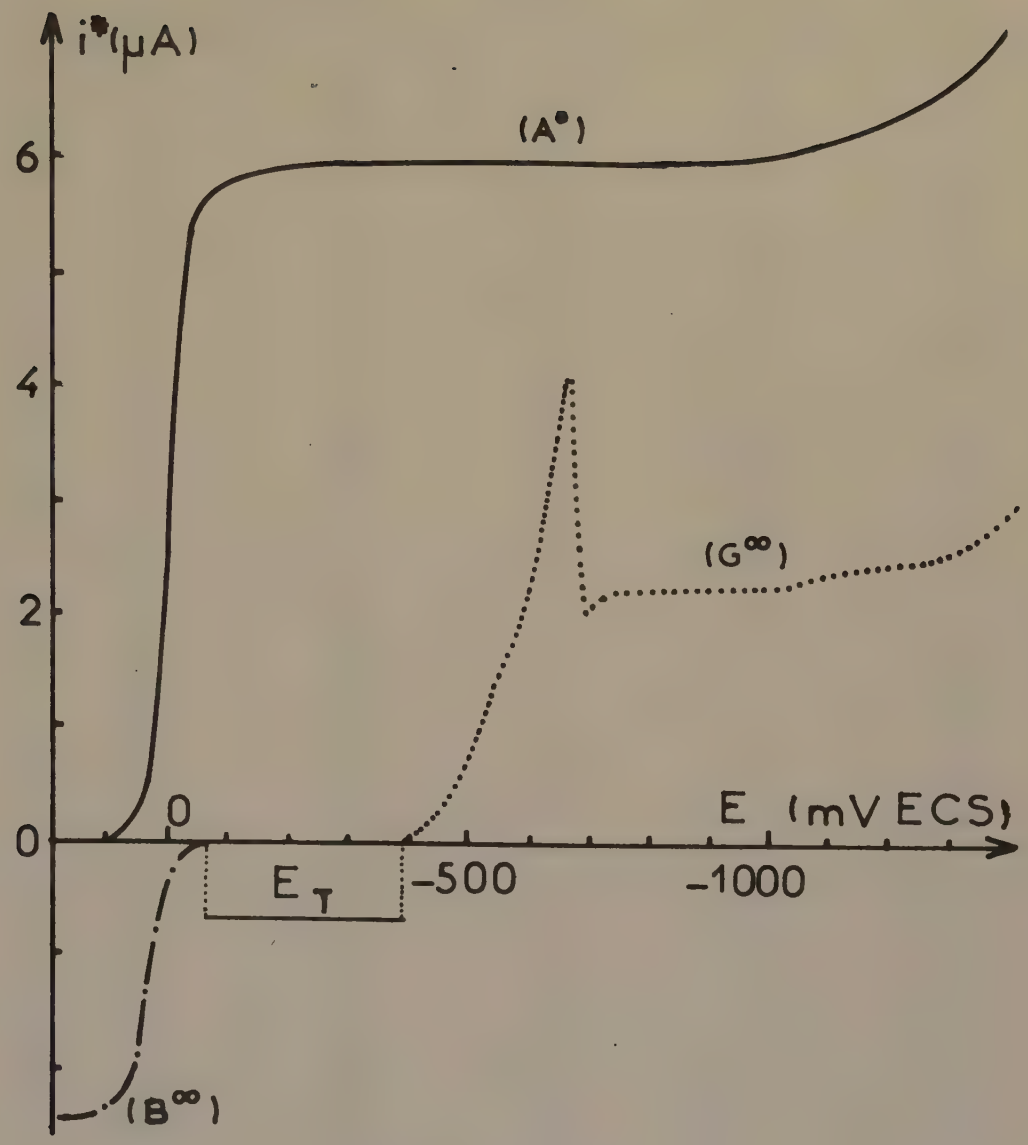


Fig. 10 - Nitrosobenzène. Polarographie sur goutte de mercure : —— avant l'électrolyse sur nappe (nitrosobenzène A°) ; ---- à la fin de l'électrolyse (.—.—. phénylhydroxylamine B^{∞} ; .... azoxybenzène G^{∞}).

TABLEAU I

$r C^{\circ}_{As}$	$C^{\infty}_{Bs}/C^{\circ}_{As}$	$C^{\infty}_{Gs}/C^{\circ}_{As}$	$C_{1/2}/C^{\circ}_{As}$	n_{fA}/n_A
0	1,000	0	0,500	1,000
0,05	0,952	0,024	0,494	0,976
0,10	0,912	0,044	0,488	0,956
0,20	0,841	0,080	0,476	0,920
0,30	0,781	0,110	0,464	0,890
0,40	0,732	0,134	0,453	0,866
0,50	0,689	0,156	0,442	0,844
0,60	0,651	0,175	0,432	0,825
0,70	0,618	0,191	0,422	0,809
0,80	0,588	0,206	0,412	0,794
0,90	0,561	0,220	0,403	0,780
1,00	0,536	0,232	0,394	0,768
1,25	0,484	0,258	0,372	0,742
1,50	0,441	0,280	0,352	0,720
1,75	0,404	0,298	0,333	0,702
2,00	0,373	0,314	0,316	0,686
2,25	0,347	0,327	0,300	0,673
2,50	0,323	0,339	0,285	0,661
2,75	0,303	0,349	0,272	0,651
3,00	0,285	0,358	0,259	0,642
3,25	0,269	0,366	0,247	0,634
3,50	0,254	0,373	0,236	0,627
3,75	0,240	0,380	0,226	0,620
4,00	0,228	0,386	0,216	0,614
4,25	0,218	0,391	0,207	0,609
4,50	0,208	0,396	0,199	0,604
4,75	0,199	0,401	0,191	0,599
5,00	0,190	0,405	0,184	0,595
5,50	0,175	0,413	0,170	0,587
6,00	0,162	0,419	0,158	0,581
6,50	0,150	0,425	0,148	0,575
7,00	0,140	0,430	0,139	0,570
7,50	0,131	0,435	0,130	0,565
8,00	0,123	0,439	0,123	0,561
8,50	0,116	0,442	0,116	0,558
9,00	0,110	0,445	0,110	0,555
9,50	0,104	0,448	0,104	0,552
10,00	0,099	0,451	0,099	0,549
11,00	0,091	0,455	0,091	0,545
12,00	0,083	0,459	0,083	0,541
13,00	0,077	0,462	0,077	0,538
14,00	0,071	0,465	0,071	0,535
15,00	0,067	0 467	0,067	0,533
16,00	0,063	0,469	0,063	0,531
17,00	0,059	0,471	0,059	0,529
18,00	0,056	0,472	0,056	0,528
19,00	0,053	0,474	0,053	0,526
20,00	0,050	0,475	0,050	0,525
∞	0	0,500	0	0,500

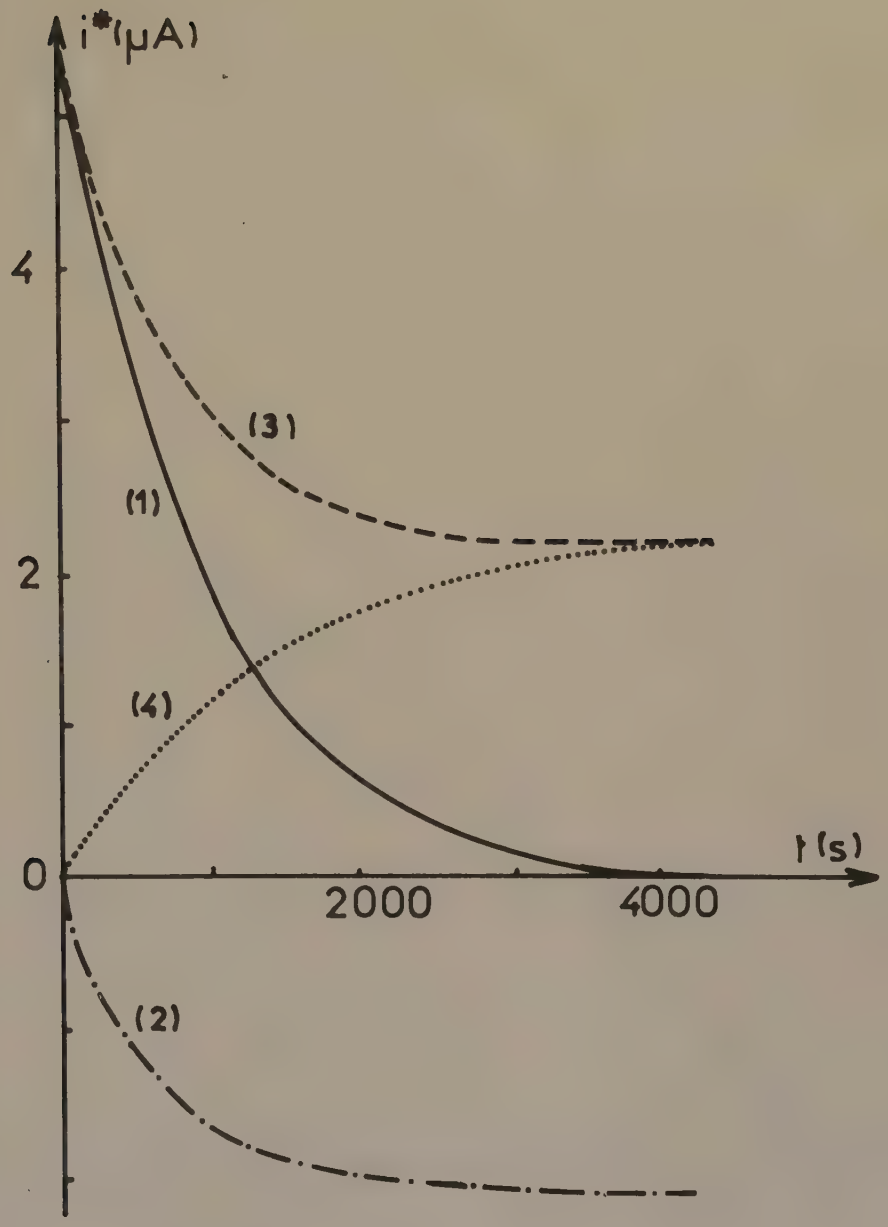


Fig. 11 - Nitrosobenzène ; E_T = - 300 mV ECS ; microampérométrie simultanée :
(1) $i_A^* = f_A^*(t)$; (2) $i_B^* = f_B^*(t)$; (3) $i^* = f^*(t)$; (4) courbe $i_G^* = f_G^*(t)$ déduite des courbes (1) et (3).

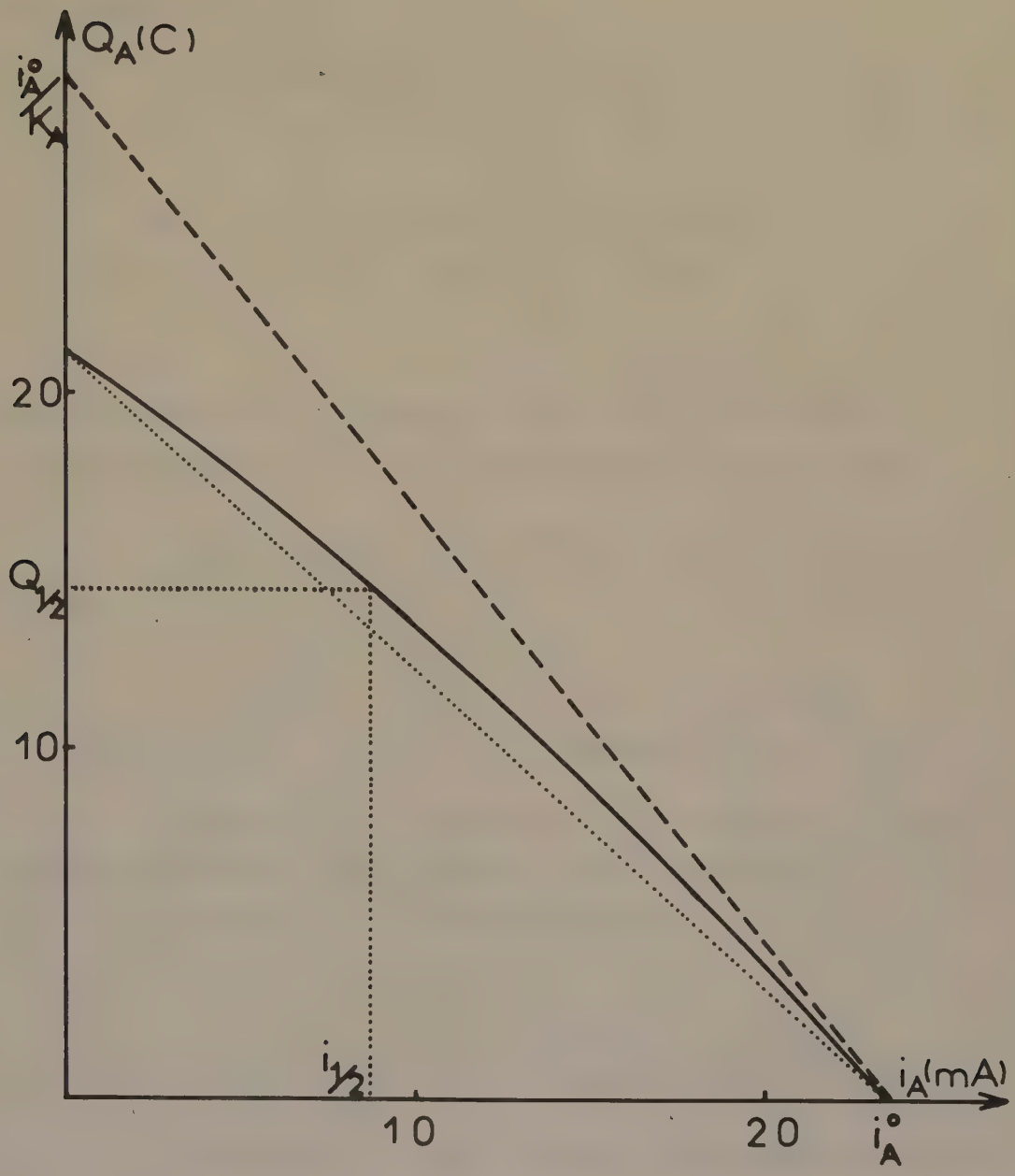


Fig. 12 - Nitrosobenzène ; courbe $Q_A = f(i_A)$, enregistrée dans les conditions de l'expérience (13a).

Les concentrations C_{Bs} et C_{Gs} croissent bien de façon continue (fig. 11).

Expériences 13 -

a — Nous avons enregistré la courbe $Q_A = f(i_A)$ (fig. 12). De cette courbe, nous avons déduit : $i_{1/2}/i^\circ_A = 0,369$ ($\pm$ 0,006). D'où (tableau I) :

$$rC^\circ_{As} = 1,28 \ (\pm 0,08) \ ; \text{ soit } r = 853 \ (\pm 55) \text{l.mole}^{-1}.$$

Compte tenu de $K_A = 8,01 \ (\pm 0,05) \ 10^{-4} \ s^{-1}$, il vient :

$$k'_{AB} = 0,68 \ (\pm 0,05) \text{ l.mole}^{-1}.s^{-1} \ (\text{à } 20°C).$$

D'après le tableau I, n_{fA} théorique = 1,48 ($\pm$ 0,02). Cette dernière valeur est en bon accord avec la valeur expérimentale (1,47 $\pm$ 0,02).

b — Effet de C°_{As} - La concentration initiale en nitrosobenzène est $C^\circ_{As} = 10^{-3}$ mole.l^{-1} (au lieu de $1,5.10^{-3}$). Nous avons alors déterminé :

$$rC^\circ_{As} = 0,82 \ (\pm 0,06),$$
$$k'_{AB} = 0,66 \ (\pm 0,05) \text{ l.mole}^{-1}.s^{-1} \ (\text{à } 20°C),$$
et n_{fA} théorique = 1,58 ($\pm$ 0,02) (expérimental = 1,57 $\pm$ 0,02).

c — Effet de K_A - Comme en b, $C^\circ_{As} = 10^{-3}$ mole.l^{-1}, mais la vitesse d'agitation est portée à 100 t/mn ; dans ces conditions, $K_A = 10,87 \ (\pm 0,06) \ 10^{-4} s^{-1}$. Nous avons mesuré :

$$rC^\circ_{As} = 0,63 \ (\pm 0,06),$$
$$k'_{AB} = 0,68 \ (\pm 0,06) \text{ l.mole}^{-1}.s^{-1} \ (\text{à } 20°C),$$
et n_{fA} théorique = 1,64 ($\pm$ 0,02) (expérimental = 1,64 $\pm$ 0,02).

d — Effet de k'_{AB} - Enfin, la solution à électrolyser correspond à $C^\circ_{As} = 10^{-3}$ mole.l^{-1}, mais la température est de 10°C. La vitesse d'agitation est choisie de telle sorte que K_A prenne une valeur suffisamment proche de la valeur $8,01.10^{-4} s^{-1}$ relative à l'expérience 13-a. Pour 100 t/mn, $K_A = 7,77 \ (\pm 0,05).10^{-4} s^{-1}$. Nous avons alors calculé :

$$rC^\circ_{As} = 0,54 \ (\pm 0,04),$$
$$k'_{AB} = 0,42 \ (\pm 0,04) \text{ l.mole}^{-1}.s^{-1} \ (\text{à } 10°C),$$
et n_{fA} théorique = 1,67 ($\pm$ 0,02) (expérimental = 1,69 $\pm$ 0,02).

Expérience 14 - Les conditions expérimentales sont de nouveau les conditions habituelles, mais nous arrêtons l'électrolyse sur nappe lorsque la

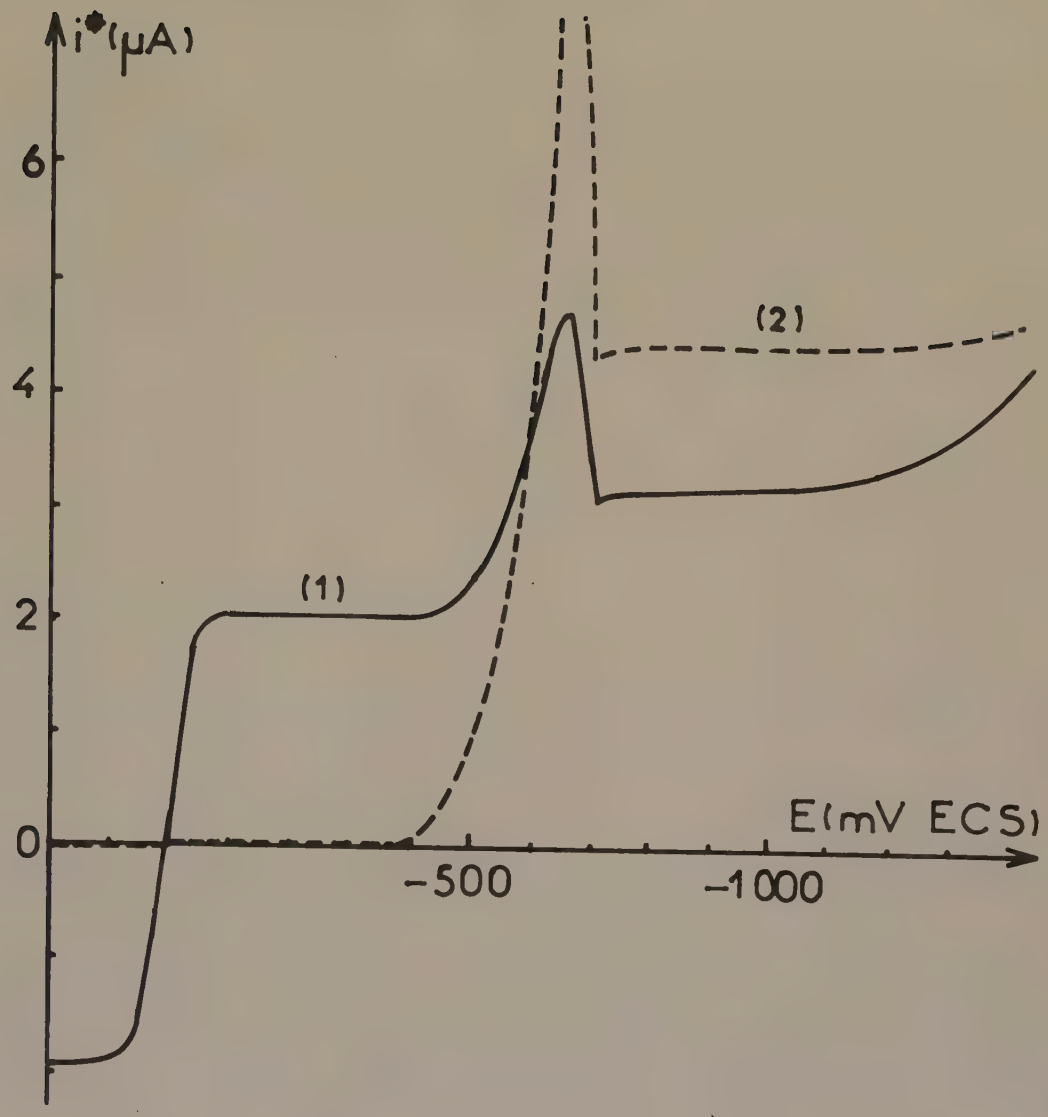


Fig. 13 - Nitrosobenzène ; E_T = - 300 mV ECS. Arrêt de l'électrolyse sur nappe pour $Q = Q_{1/2}$. Courbes polarographiques sur goutte de mercure : (1) —— aussitôt après l'arrêt de l'électrolyse ; (2) ---- après 24 heures.

quantité d'électricité consommée atteint la valeur $Q_{1/2} = n_A F N^\circ_A/2$. Nous avons tracé les courbes polarographiques :

- aussitôt après arrêt de l'électrolyse (fig. 13 ; courbe 1),
- après 24 heures de repos (courbe 2).

Expérience 15 - Nous avons enregistré la courbe $i^*_B = f^*_B(t)$ relative à la phénylhydroxylamine ($E^*_T = +125$ mV ECS), pendant l'électrolyse sur nappe et après arrêt de cette électrolyse au temps $t_{1/2}$. La mesure de la pente de la droite $1/i^*_B = g^*_B (t-t_{1/2})$, relative au courant i^*_B après arrêt de l'électrolyse, permet de déterminer $k'_{AB} = 0,65\ (\pm 0,03)$ l.mole^{-1}.s^{-1} (à 20°C).

BIBLIOGRAPHIE

1 - D.H. GESKE et A.J. BARD, J. phys. Chem., 1959, 63, 1057.

2 - G. PANNETIER et P. SOUCHAY, Chimie générale. Cinétique chimique, Masson et Cie, éditeurs, 1964, p. 171.

3 - W. LOSSEN et R. EICHLOFF, Ann. Chem., 1905, 342, 112.

4 - L. MEITES, Pure and applied Chemistry, 1969, 18, 38.

5 - P. CHABRIER et B. TCHOUBAR, C.R. Acad. Sci., 1945, 220, 780.

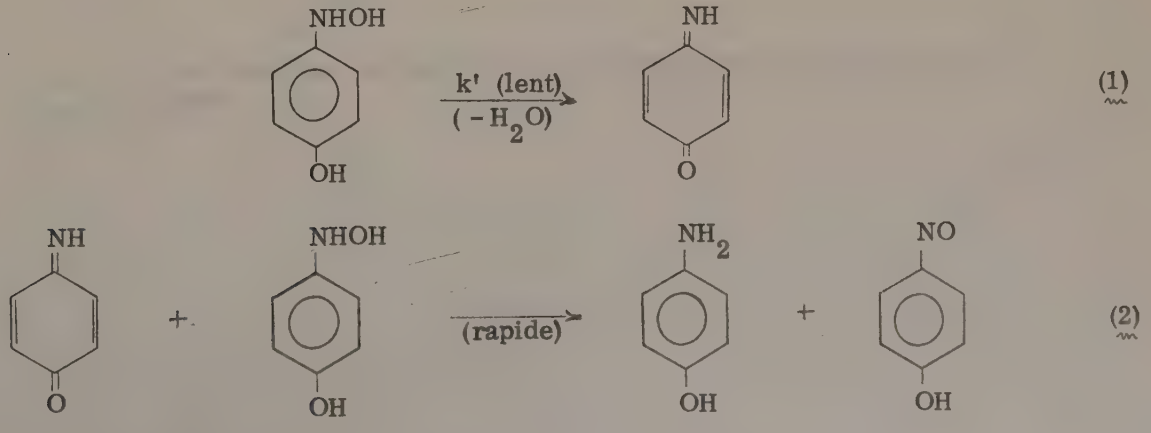
6 - R. HAZARD et A. TALLEC, Bull. Soc. chim., 1971, p. 2917.

7 - Y. OGATA, M. TSUCHIDA et Y. TAKAGI, J. am. chem. Soc., 1957, 79, 3397.

Troisième Mémoire.

APPLICATION DE L'AMPEROCOULOMETRIE A L'ETUDE D'UN MECANISME ECE.

Dans un article récent[1], DARCHEN et PELTIER ont montré que la réduction électrochimique du p-nitrophénol s'effectue selon un processus complexe. L'instabilité de l'hydroxylamine transitoirement formée est décrite par la suite des réactions (1) et (2), de telle sorte que, dans certaines conditions, la réduction du nitrophénol aboutit à l'aminophénol, selon un mécanisme ECE particulier.



Le présent travail a pour objet de confirmer ce mécanisme, par application de la méthode ampérocoulométrique précédemment décrite[2][3]. Afin de simplifier les calculs, nous avons choisi des conditions expérimentales qui permettent certaines approximations.

a - Dans un milieu hydroalcoolique faiblement acide, la disparition de l'hydroxylaminophénol obéit à une cinétique du premier ordre[4]. En appliquant la méthode de l'état stationnaire à la quinonimine, la constante de vitesse globale correspondante est $k_{obs} = 2k'$; la valeur de k' est alors voisine de 0,2 s^{-1} d'après les mesures de BLOUNT et HERMAN[4].

b - Dans ces conditions, l'hydroxylamine ne peut s'accumuler en solution (cf. expérience 1, partie expérimentale).

c - Néanmoins, son évolution est suffisamment lente pour que le polarogramme du nitrophénol (enregistré pour une période de chute des gouttes $\tau = 3s$) montre deux vagues distinctes, à 4 et 6F par mole respectivement. Nous pourrons donc, en cellule d'électrolyse, négliger la quantité d'hydroxylamine qui évolue dans le volume immédiatement voisin de la cathode.

d - Finalement, pour un potentiel d'électrolyse E_T correspondant à une réaction électrochimique initiale à 4F par mole, la réduction sur nappe du nitrophénol s'effectue selon un mécanisme ECE qui n'est pas perçu en polarographie. Le nitrosophénol résultant de la réaction chimique de disparition de l'hydroxylamine participe à chaque instant au courant d'électrolyse, puisqu'il est plus réductible que le produit de départ. Nous sommes ainsi amenés à étudier d'abord le cas simple où le composé électrolysé est le nitrosophénol lui-même.

Les notations utilisées ont été définies dans les mémoires antérieurs[2][3].

PARTIE THEORIQUE

I - Réduction du p-nitrosophénol.

Le mécanisme proposé répond au schéma global indiqué ,

$$2(C) \xrightarrow[(E)]{k_C} \quad 2(B) \xrightarrow[(C)]{k_{obs} = 2k'} (C) + (D)$$

dans lequel (C) est le nitrosophénol, (B) l'hydroxylaminophénol et (D) l'aminophénol.

I-1 - *Calcul de* i *et* Q.

Les hypothèses $N_{Ce} = 0$ et $N_{Be} = 0$ conduisent à :

$$V \frac{dC_{Cs}}{dt} = - \mathcal{A} k_C C_{Ce} + Vk'C_{Bs} \qquad (1)$$

et $$V \frac{dC_{Bs}}{dt} = \mathcal{A} k_C C_{Ce} - 2Vk'C_{Bs} \qquad (2)$$

En outre, $$\frac{dC_{Cs}}{dt} = \beta_C (C_{Ce} - C_{Cs}) + k'C_{Bs} \qquad (3)$$

En posant : $$K_C = \frac{\mathcal{A} k_C \beta_C}{\mathcal{A} k_C + V\beta_C} \qquad (4)$$

les équations (1) et (3) permettent d'obtenir :

$$C_{Ce} = \frac{VK_C}{\mathcal{A} k_C} C_{Cs} \qquad (5)$$

Etant donné la forme des équations (1) et (2), il est nécessaire, pour pousser plus loin le calcul, de faire une hypothèse complémentaire. Nous traduirons le fait que (B) ne s'accumule pas en solution (exp. 1) en écrivant $dC_{Bs}/dt = 0$. Les équations (2), (1) et (5) conduisent alors à :

$$C_{Cs} = C^{\circ}_{Cs} \, e^{-\frac{K_C t}{2}} \qquad (6)$$

L'intensité du courant résulte uniquement de l'électrolyse de (C) en (B) : $n_C = 2$.

$$i_C = n_C F \mathcal{A} k_C C_{Ce} = n_C F V K_C C^\circ_{Cs} e^{-\frac{K_C t}{2}} \quad (7)$$

soit : $$i_C = i^\circ_C e^{-\frac{K_C t}{2}} \quad (8)$$

Par suite : $$Q_C = \int_o^t i_C dt = \frac{2}{K_C} (i^\circ_C - i_C) \quad (9)$$

et : $$Q_f = 2 n_C F V C^\circ_{Cs} \quad (10)$$

I-2 - *Applications.*

La fonction $Q_C = f(i_C)$ est représentée par une droite, de pente $-2/K_C$ (exp. 2). La valeur de Q_f correspond à la consommation finale de 4F par mole de nitrosophénol. La concentration $C_{Bs} = \frac{K_C}{2k'} C_{Cs}$ reste bien négligeable, le rapport $K_C/2k'$ étant de l'ordre de 10^{-3} (exp. 2). Enfin, la concentration en aminophénol est, à chaque instant, donnée par $C_{Ds} + C_{Cs} = C^\circ_{Cs}$.

N.B. - Les résultats expérimentaux obtenus sont inexplicables dans l'hypothèse précédemment admise[4] du retour à l'électrode de la quinonimine elle-même. Le courant global serait de la forme $i = i_C + i_{q.i.}$ et la courbe $Q = f(i)$ ne serait pas une droite.

II - Réduction du p-nitrophénol.

Le mécanisme proposé répond au nouveau schéma global, dans lequel (A) est le nitrophénol :

$$2(A) \xrightarrow[(E)]{k_A} 2(B) \xrightarrow[(C)]{k_{obs} = 2k'} (C) + (D)$$

$$2(B) \xrightarrow[(E)]{k_C} 2(A)$$

II-1 - *Calcul de* i *et* Q.

L'électrolyse est effectuée à un potentiel E_T tel que (B) soit inactif. Les hypothèses $N_{Ae} = 0$, $N_{Be} = 0$ et $N_{Ce} = 0$ permettent d'écrire :

$$V\frac{dC_{As}}{dt} = - \mathcal{A} k_A C_{Ae} \tag{11}$$

$$V\frac{dC_{Bs}}{dt} = \mathcal{A} k_A C_{Ae} + \mathcal{A} k_C C_{Ce} - 2V\, k' C_{Bs} \tag{12}$$

$$V\frac{dC_{Cs}}{dt} = - \mathcal{A} k_C C_{Ce} + Vk' C_{Bs} \tag{13}$$

En outre,

$$\frac{dC_{As}}{dt} = \beta_A (C_{Ae} - C_{As}) \tag{14}$$

$$\frac{dC_{Cs}}{dt} = \beta_C (C_{Ce} - C_{Cs}) + k' C_{Bs} \tag{15}$$

Les constantes K ayant les valeurs habituelles, on obtient :

$$C_{Ae} = \frac{K_A V}{k_A \mathcal{A}} C^\circ_{As} e^{-K_A t} \tag{16}$$

$$C_{Ce} = \frac{K_C V}{k_C \mathcal{A}} C_{Cs} \tag{17}$$

Compte tenu enfin de $dC_{Bs}/dt = 0$, il vient :

$$\frac{dC_{Cs}}{dt} = - \frac{K_C}{2} C_{Cs} + \frac{K_A}{2} C^\circ_{As} e^{-K_A t} \tag{18}$$

L'intégration de cette équation ($K_C \neq 2K_A$) conduit à :

$$C_{Cs} = \frac{K_A}{K_C - 2K_A} C^\circ_{As} \left(e^{-K_A t} - e^{-\frac{K_C t}{2}}\right) \tag{19a}$$

L'intensité du courant est à chaque instant égale à :

$$i = n_A F \mathcal{A} k_A C_{Ae} + n_C F \mathcal{A} k_C C_{Ce}$$

soit :

$$i = F V K_A C^\circ_{As} \left[\left(n_A + \frac{n_C K_C}{K_C - 2K_A}\right) e^{-K_A t} - \frac{n_C K_C}{K_C - 2K_A} e^{-\frac{K_C t}{2}} \right] \tag{20a}$$

$$\text{et} \quad Q = F\,V\,K_A\,C^\circ_{As}\left[\left(n_A + \frac{n_C K_C}{K_C - 2K_A}\right)\frac{1 - e^{-K_A t}}{K_A} - \frac{2n_C}{K_C - 2K_A}\left(1 - e^{-\frac{K_C t}{2}}\right)\right] \qquad (21a)$$

Dans le cas fortuit où $K_C = 2K_A$, on obtiendrait :

$$C_{Cs} = \frac{K_A}{2} C^\circ_{As}\, t\, e^{-K_A t} \qquad (19b)$$

$$i = F\,V\,K_A\,C^\circ_{As}\,(n_A + n_C\,K_A t)\;e^{-K_A t} \qquad (20b)$$

$$Q = F\,V\,K_A\,C^\circ_{As}\left[(n_A + n_C)\,\frac{1 - e^{-K_A t}}{K_A} - n_C\,t\,e^{-K_A t}\right] \qquad (21b)$$

Dans tous les cas : $Q_f = (n_A + n_C)\,F\,V\,C^\circ_{As}$ (22)

La transformation de (A) en (D) est totale lorsque i s'annule ($n_A = 4$; $n_C = 2$).

II-2 - *Forme des courbes* Q = f(i).

En règle générale, compte tenu des couples de valeurs (20a et 21a) d'une part et (20b et 21b) d'autre part, la fonction Q = f(i) n'est pas représentée par une droite.

Par un calcul analogue à celui que nous avons précédemment indiqué[2], il est possible de montrer que, pour une expérience donnée :

a - la courbure de Q = f(i) est toujours de même signe (exp. 3 ; fig. 3). La courbe tourne sa concavité vers l'origine des axes si $K_C > \frac{2n_A K_A}{n_A + n_C}$; elle se transforme en une droite dans le cas particulier où $K_C = \frac{2n_A K_A}{n_A + n_C}$; puis la courbure change de signe en même temps que le sens de l'inégalité précédente.

b - la tangente à la courbe est parallèle à la droite XY qui joint les points de coordonnées (i° , 0) et (0, Q_f) pour la valeur unique du temps :

$$\tau = \frac{2 \ln (2K_A/K_C)}{2K_A - K_C} \qquad (23a)$$

La concentration maximale de la substance C en solution est précisément obtenue, d'après l'équation (19a), pour la valeur précédente de τ (exp. 3 ; fig. 4). Si $K_C = 2K_A$, d'après (19b) : $\tau = 1/K_A$. (23b)

II-3 - *Contrôles annexes.*

La concentration C_{Cs} de la substance (C) qui apparaît transitoirement en solution peut être mesurée par microampérométrie annexe[(2)], à un potentiel E_T^* pour lequel (C) est seul réductible (fig. 1). Compte tenu des valeurs (23) de τ ,

$$\text{si } K_C \neq 2K_A \quad : \quad C_{Cs\ max} = \frac{K_A}{K_C}\ C^\circ_{As}\ e^{-K_A\tau} \tag{24a}$$

$$\text{si } K_C = 2K_A \quad : \quad C_{Cs\ max} = C^\circ_{As}/2e \tag{24b}$$

La valeur (24a) est égale à $C^\circ_{As}/4$ pour $K_A = K_C$. Ce cas n'est pratiquement réalisé que si le potentiel est suffisamment cathodique pour que les paliers des vagues du nitrophénol et, *a fortiori*, du nitrosophénol soient atteints ($K_A = \beta_A \neq \beta_C = K_C$). Un potentiel moins cathodique correspondrait nécessairement à $k_C \gg k_A$ soit, compte tenu de $\beta_A \neq \beta_C$, à $K_C > K_A$. Soit r le rapport K_A/K_C ; on montre que $dC_{Cs\ max}/dr$ est toujours positif. La concentration maximale $C_{Cs\ max}$ reste donc nécessairement inférieure à $C^\circ_{As}/4$ (exp. 3c ; fig. 5).

II-4 - *Mesure de* K_A *et* K_C.

La constante K_A (exp. 3a) est déduite de $i^\circ = n_A F V C^\circ_{As} K_A$, le courant initial étant exclusivement dû à la substance (A). La mesure de τ (exp. 3c; fig. 5) permet alors d'accéder à la valeur de K_C.

Mais la valeur de K_C peut être calculée de façon plus précise en égalant deux valeurs de i_C^* à deux instants t_1 et t_2. D'après (19a), on a, en effet :

$$e^{-K_A t_1} - e^{-\frac{K_C t_1}{2}} = e^{-K_A t_2} - e^{-\frac{K_C t_2}{2}}$$

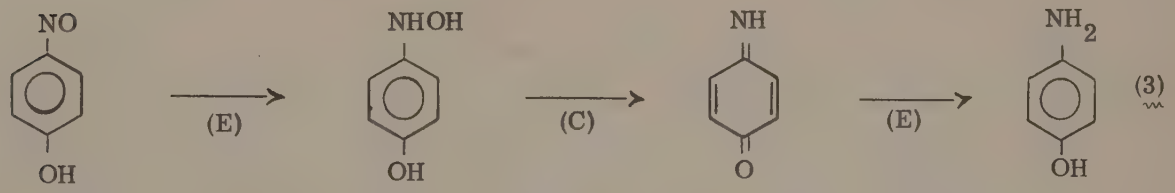
Cette équation est résolue par approximations successives pour chaque valeur de K_A. On en déduit des valeurs calculées de τ et $C_{Cs\ max}$ que l'on peut confronter aux valeurs expérimentales (cf. fig. 5).

II-5 - *Discussion.*

Dans un précédent mémoire[3], relatif à différents cas où une réaction chimique accompagne une ou plusieurs réactions électrochimiques, nous avons négligé la quantité de substance formée par électrolyse qui subit l'évolution chimique au voisinage de l'électrode. Le cas traité ici permet de justifier cette approximation : la substance B est suffisamment instable pour ne pas s'accumuler en solution ($dC_{Bs}/dt = 0$) et pourtant son évolution reste négligeable à proximité de l'électrode, comme le montre la polarographie.

Si la réaction chimique est très rapide, et si un produit X d'évolution de B est électroactif (B lui-même ne l'étant pas), il faut tenir compte de l'apparition de X au voisinage de l'électrode. La méthode de calcul que nous avons utilisée découle de l'équation de FICK ($\partial C/\partial t = D(\partial^2 C/\partial x^2) = 0$ à l'intérieur de la couche de diffusion d'épaisseur δ). Elle doit être corrigée en introduisant dans cette équation un "terme chimique", soit : $\partial C/\partial t = D(\partial^2 C/\partial x^2) - k'C = 0$.

Le p-nitrosophénol a souvent servi d'exemple [4 à 9] pour illustrer le mécanisme ECE le plus simple ($A \xrightarrow[(E)]{} B \xrightarrow[(C)]{} C \xrightarrow[(E)]{} D$), lorsque la réaction chimique $B \longrightarrow C$ ne peut être négligée dans la couche de diffusion. Les calculs ont été effectués sur ce modèle, dans l'hypothèse où la quinonimine elle-même subit la réduction secondaire :



(3)

En fait, le problème doit être plus complexe car il y a probablement superposition des réductions électrochimiques de la quinonimine et du nitrosophénol ; d'après la référence (9), la valeur de la constante chimique k' serait peu affectée, que l'on tienne compte ou non de la participation du nitrosophénol.

Les techniques utilisées pour la mesure de k' sont nécessairement des méthodes transitoires : polarographie[5], [8], chronopotentiométrie[4], [7], [9], chronocoulométrie[4] ou chronoampérométrie[4], [6]. En effet, k' ne rentre pas dans les expressions (8) ou (20) de i ; par suite, l'ampérocoulométrie ne peut donner accès à cette constante. De même,

la microampérométrie annexe n'apporte aucun renseignement complémentaire, puisque $i_B^* = 0$ à tout instant de l'électrolyse.

Les résultats de l'étude ampérocoulométrique et des contrôles annexes constituent néanmoins une excellente confirmation du mécanisme proposé par DARCHEN et PELTIER. Nous noterons, en particulier, la déformation progressive des courbes Q = f(i) lorsque change le potentiel d'électrolyse (fig. 3). *L'inversion de la courbure n'a jamais été rencontrée en dehors d'un mécanisme ECE* ; en conséquence, elle nous paraît caractéristique de l'intervention d'un tel mécanisme.

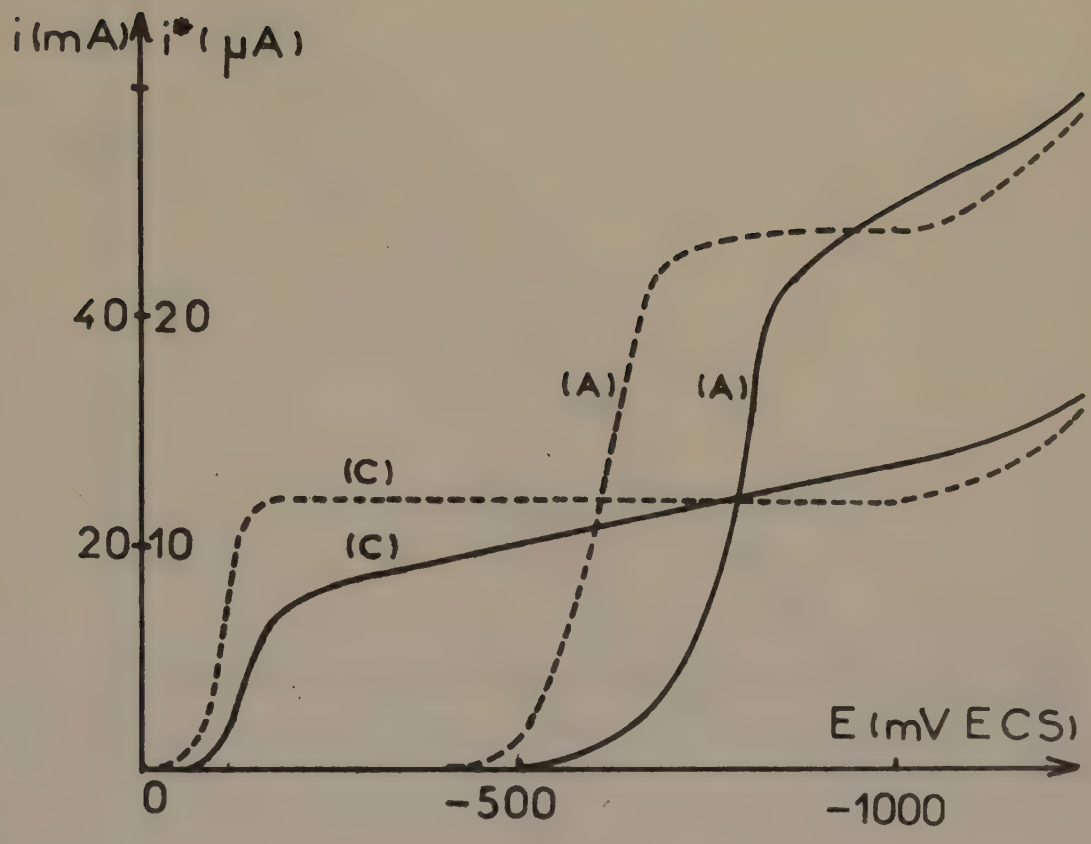


Fig. 1 - Courbes voltampérométriques du p-nitrophénol (A) et du p-nitrosophénol (C), dans les conditions de l'expérience 1 : — sur nappe ; --- sur goutte.

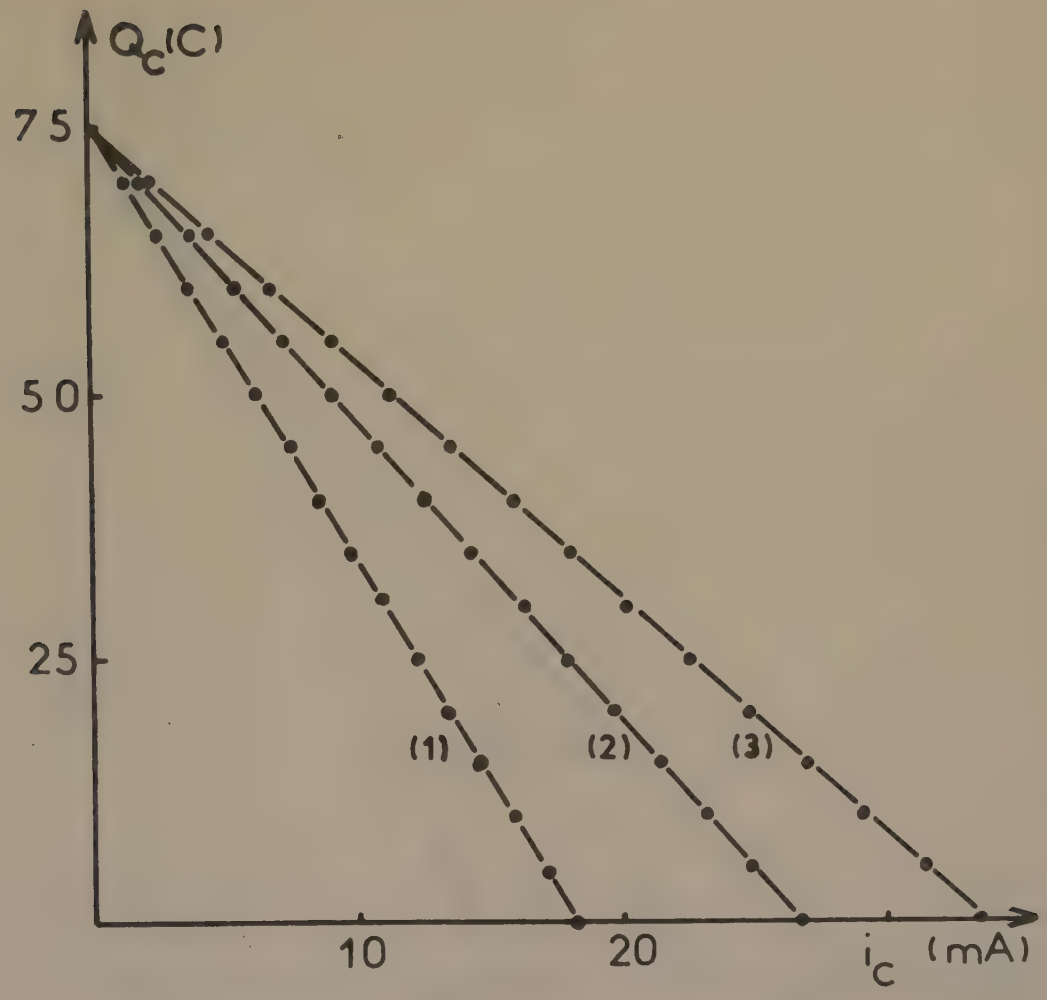


Fig. 2 - p-nitrosophénol ; droites $Q_C = f(i_C)$.

(1) E_T = - 400 mV ECS ; agitation 80 t/mn ; K_C = 4,85 ($\pm$ 0,04) $10^{-4} s^{-1}$.

(2) E_T = - 900 mV ECS ; agitation 80 t/mn ; K_C = 7,07 ($\pm$ 0,06) $10^{-4} s^{-1}$.

(3) E_T = - 900 mV ECS ; agitation 90 t/mn ; K_C = 8,95 ($\pm$ 0,07) $10^{-4} s^{-1}$.

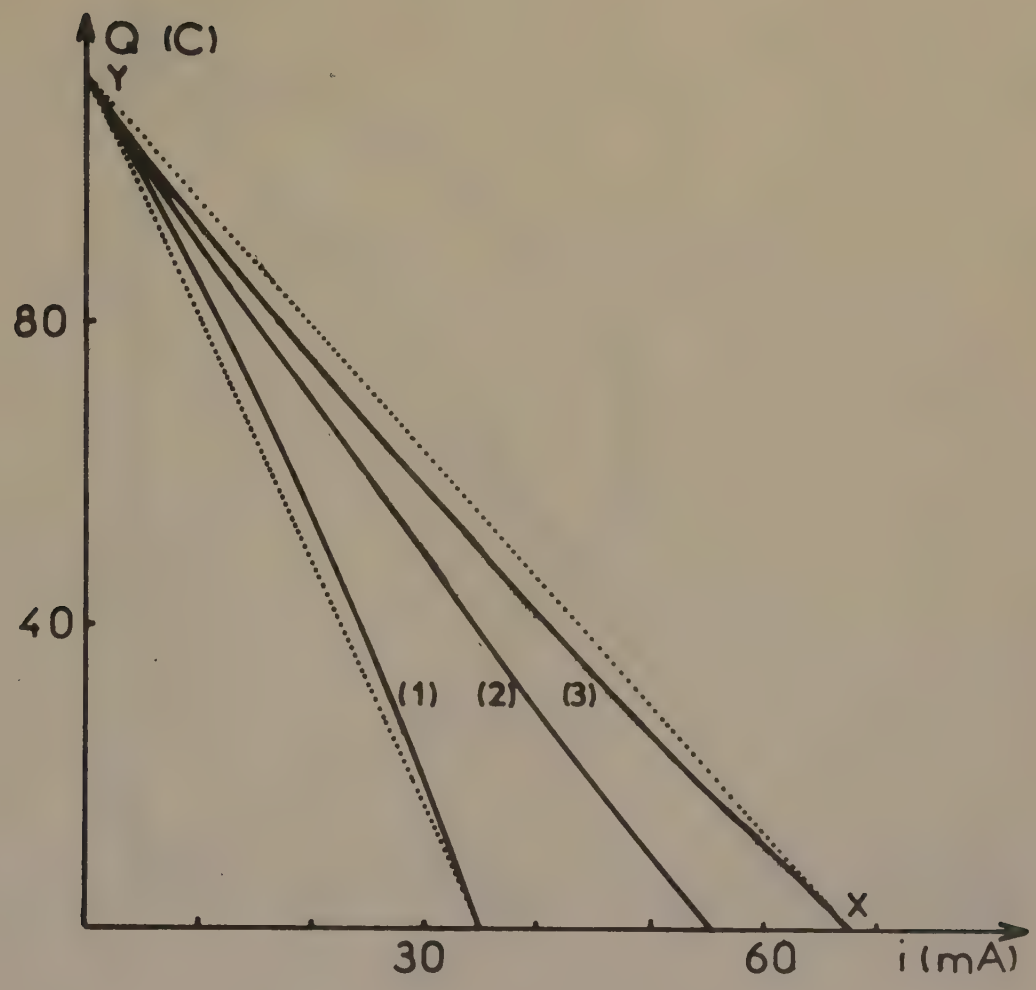


Fig. 3 - p-nitrophénol ; courbes Q = f(i) enregistrées ; agitation 90 t/mn.

(1) E_T = - 800 mV ECS : K_A = 4,77 ($\pm$ 0,05) $10^{-4} s^{-1}$.

(2) E_T = - 900 mV ECS : K_A = 7,50 ($\pm$ 0,05) $10^{-4} s^{-1}$.

(3) E_T =- 1000 mV ECS : K_A = 9,20 ($\pm$ 0,06) $10^{-4} s^{-1}$.

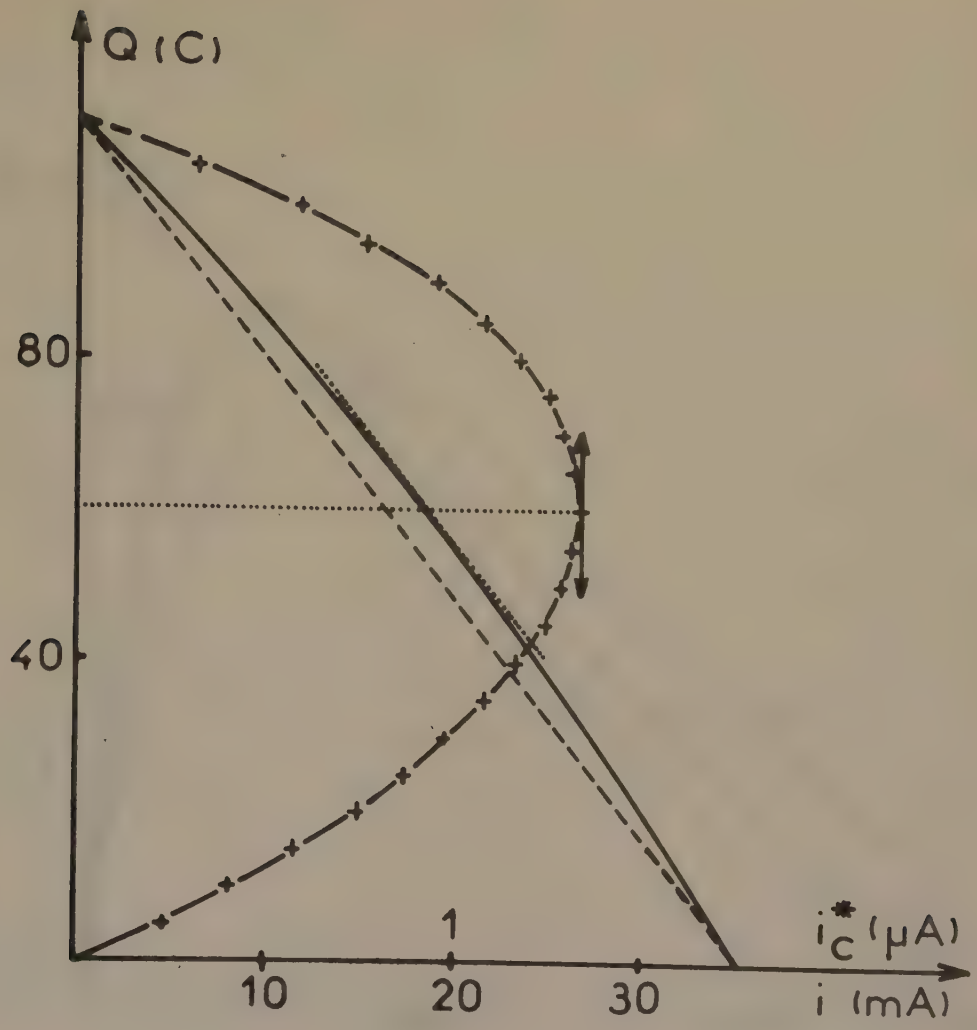


Fig. 4 - p-nitrophénol ; — courbe Q = f(i) enregistrée (E_T = - 800 mV ECS) ; —+—+ variation concomitante de i_C^* (E_T^* = - 200 mV ECS).

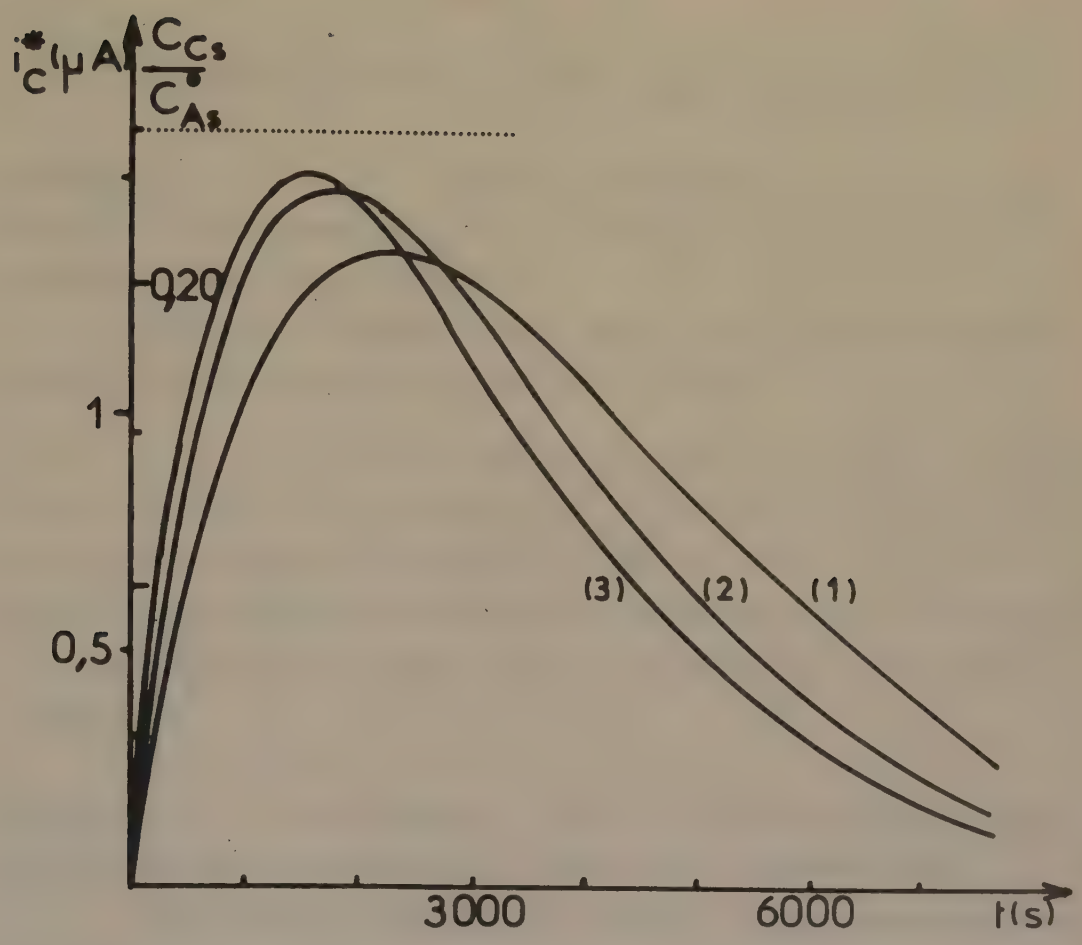


Fig. 5 - Courbes $i_C^* = f_C^*(t)$ enregistrées ($E_T^* = -200$ mV ECS).

(1) $E_T = -800$; $K_C = 7,85\ (\pm 0,08)\ 10^{-4} s^{-1}$; $C_{Cs\ max} = 0,208\ (\pm 0,003) C^\circ_{As}$.

(2) $E_T = -900$; $K_C = 9,00\ (\pm 0,09)\ 10^{-4} s^{-1}$; $C_{Cs\ max} = 0,233\ (\pm 0,003) C^\circ_{As}$.

(3) $E_T = -1000$; $K_C = 9,80\ (\pm 0,10)\ 10^{-4} s^{-1}$; $C_{Cs\ max} = 0,236\ (\pm 0,003) C^\circ_{As}$.

PARTIE EXPERIMENTALE

L'appareillage utilisé a été décrit dans un mémoire antérieur[2].

Expérience 1 - a — 2.10^{-4} mole de p-nitrophénol ou de p-nitrosophénol dans 120 cm^3 du mélange (HCH_3CO_2 M + $NH_4CH_3CO_2$ M) + éthanol (1/1) ; agitation 80 t/mn ; température 25° C.

Nous avons représenté sur le figure 1, les courbes voltampérométriques de ces composés, sur goutte et sur nappe.

b — L'électrolyse du p-nitrophénol est conduite au potentiel E_T = - 900 mV ECS qui correspond à sa réduction en hydroxylamine (B) ; une microampérométrie est simultanément effectuée à E_T^* = + 50 mV ECS, potentiel auquel l'hydroxylamine est oxydable réversiblement en nitrosophénol[1]. Le courant i_B^* reste pratiquement nul et non mesurable durant toute l'électrolyse.

Expérience 2 - p-nitrosophénol : $1,95.10^{-4}$ mole dans 120 cm^3 du mélange (HCH_3CO_2 M + $NH_4CH_3CO_2$ M) + éthanol (1/1) ; température 25° C.

Nous avons tracé (fig. 2) les droites $Q_C = f(i_C)$, pour deux valeurs de E_T qui correspondent à la réduction initiale en hydroxylamine.

Expérience 3 - p-nitrophénol : $1,9.10^{-4}$ mole dans 120 cm^3 du mélange précédent ; agitation 90 t/mn ; température 25° C.

a — Nous avons tracé les courbes Q = f(i) relatives à différents potentiels E_T (fig. 3). La valeur de K_A (cf. II-4) est déduite, dans chaque cas, de celle de i°.

b — Nous enregistrons simultanément Q = f(i) et la courbe $i_C^* = f_C^*(t) = c\ C_{Cs}$, d'où l'on déduit $Q = f^*(i_C^*)$ (E_T^* correspond à la réaction (C) —> (B) sur la goutte). La concentration $C_{Bs\ max}$ est bien obtenue au temps τ (fig. 4).

c — La figure 5 représente la variation de $i_C^* = f_C^*(t)$, lorsque l'électrolyse est conduite dans les conditions de l'expérience 3a.

La constante K_C est calculée selon la méthode indiquée en II-4. La concentration maximale de nitrosophénol intermédiaire croît avec le rapport K_A/K_C.

La valeur de K_C ainsi trouvée peut être confrontée à celle que l'on déduit d'une mesure effectuée sur le nitrosophénol lui-même, dans des conditions expérimentales rigoureusement identiques. L'accord est très satisfaisant. Ainsi, pour E_T = - 900 mV ECS et une vitesse d'agitation de 90 t/mn, on trouve :

- à partir du nitrosophénol (fig. 2) : $K_C = 8,95\ (\pm 0,07)\ 10^{-4} s^{-1}$
- à partir du nitrophénol (fig. 5) : $K_C = 9,00\ (\pm 0,09)\ 10^{-4} s^{-1}$.

BIBLIOGRAPHIE

1 - A. DARCHEN et D. PELTIER, Bull. Soc. chim., 1972, p. 401.

2 - C. MOINET et D. PELTIER, Bull. Soc. chim., à paraître.

3 - C. MOINET et D. PELTIER, Bull. Soc. chim., à paraître.

4 - H.N. BLOUNT et H.B. HERMAN, J. phys. chem., 1968, 72, 3006.

5 - G.S. ALBERTS et I. SHAIN, Anal. Chem., 1963, 35, 1859.

6 - R.S. NICHOLSON et I. SHAIN, Anal. Chem., 1965, 37, 190.

7 - H.B. HERMAN et A.J. BARD, J. phys. Chem., 1966, 70, 396.

8 - R.S. NICHOLSON, J.M. WILSON et M.L. OLMSTEAD, Anal. Chem., 1966, 38, 542.

9 - H.B. HERMAN et A.J. BARD, J. electrochem. Soc., 1968, 115, 1028.

CONCLUSION

Les conclusions essentielles de notre travail peuvent ainsi être résumées.

1 - Une cellule d'électrolyse dissymétrique ne fonctionne pas à potentiel cathodique constant et risque, par conséquent, de conduire à des résultats expérimentaux erronés.

2 - La cellule à cathode de mercure que nous proposons, respecte les deux critères essentiels d'un fonctionnement correct, à savoir : symétrie des électrodes et agitation uniforme sur toute leur surface ; ainsi, nous avons décrit un système d'agitation simple et original.

3 - Nous avons mis au point un dispositif pratique pour millicoulométrie sur gouttes de mercure.

4 - Nos cellules ont été soumises à différents tests caractéristiques d'un bon fonctionnement. Nous retiendrons à ce sujet que, si la courbe $Q = f(i)$ présente un point d'inflexion, la cellule ne fonctionne pas correctement.

5 - Ayant ainsi l'assurance d'effectuer des mesures coulométriques correctes, nous avons cherché à contrôler "en continu„ ce qui se passe durant l'électrolyse, tant du point de vue électrochimique que du point de vue chimique. Pour cela, nous avons enregistré la courbe $Q = f(i)$; simultanément, dans certains cas, nous avons suivi par microampérométrie annexe, l'apparition et le devenir d'une substance individualisée j.

L'étude théorique de différents types de réactions (réactions purement électrochimiques ou couplées avec des réactions chimiques) montre que la courbe $Q(i)$ contient à première vue de nombreux renseignements. Dans le cas le plus simple, la fonction $Q(i)$ est représentée par une droite ; dans des cas plus complexes, la forme de $Q(i)$ peut être caractéristique de certains mécanismes. Les résultats expérimentaux sont tout à fait en accord avec les prévisions. En outre, les mesures microampérométriques effectuées pendant l'électrolyse sur nappe, permettent fréquemment d'accéder aux constantes de vitesse des réactions chimiques.

Vu, le Président
de la Thèse

D. PELTIER

Vu, le Directeur
de la Thèse

D. PELTIER

Vu et approuvé
RENNES, le
Le Directeur de l'U.E.R.
"Structure et Propriétés de la Matière",

D. GRANDJEAN

Vu et permis d'imprimer
RENNES, le
Le Président de l'Université de RENNES,

C. CHAMPAUD